

Tandem-Reaktionen von Phosphaalkinen mit Butadien und Vinylallenen

—

mit einem Beitrag zur Synthese von akzeptorsubstituierten Phosphaalkinen

vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

Dissertation

(D386)

vorgelegt von

Dipl. Chem. Elke Pierron

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. M. Regitz
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 01.03.2000

Kaiserslautern 2000

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 01.03.2000

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Regitz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Binger

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Oktober 1997 und Januar 2000 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M. Regitz, danke ich für den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Ausgestaltung dieser Arbeit und für seine stets wohlwollende Hilfestellung und Unterstützung während der Promotionszeit.

Meinen Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Teil I	Tandem-Reaktionen von Phosphaalkinen mit Butadien und Vinylallenen	1
1	Einleitung	2
1.1	Historie	2
1.2	Aufbau phosphorhaltiger Käfigverbindungen mit Phosphaalkinen	4
1.2.1	Thermische Cyclooligomerisierung	4
1.2.2	Lewisäure-induzierte Cyclooligomerisierung	6
1.2.3	Tandem-Reaktionen mit einleitender [4+2]-Cycloaddition	8
1.2.3.1	<i>Tandem-Reaktionen mit cyclischen 1,3-Dienen</i>	8
1.2.3.2	<i>Tandem-Reaktionen mit offenkettigen 1,3-Dienen</i>	10
1.3	$\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine als Reaktionspartner in En-Reaktionen	12
1.3.1	En-Reaktionen als Primärschritt einer Tandem-Reaktion	12
1.3.2	En-Reaktionen von Alkenen mit Phosphaalkinen	12
1.3.3	En-Reaktionen von Allenen mit Phosphaalkinen	14
2	Problemstellung	16
3	Eigene Ergebnisse	18
3.1	1,3-Butadien als Cycloadditionspartner kinetisch stabilisierter Phosphaalkine	18
3.1.1	Umsetzung von Butadien mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin	18
3.1.2	Experimente zur Untermauerung des Mechanismus	19
3.1.3	<i>Ab initio</i> Untersuchung des Mechanismus	21
3.1.4	Umsetzung von Butadien mit Mesitylphosphaalkin	23

3.1.5	Umsetzung des Phosphacyclohexadiens 60b mit W(CO) ₅ thf	24
3.1.6	Folgereaktionen des Phosphacyclohexadiens 60b	29
3.1.6.1	<i>Mechanismus</i>	30
3.1.6.2	<i>Spektroskopie der Tricyclooctene 62b und 62c</i>	30
3.1.7	Darstellung und Spektroskopie des Komplexes 70	32
3.2	Reaktionsverhalten von Vinylallen gegenüber kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen	37
3.2.1	2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien als Reaktionspartner der Phosphaalkine 6a und 6c	37
3.2.1.1	<i>Darstellung der Tricyclen 72a und 72b</i>	37
3.2.1.2	<i>Spektroskopie der Tricyclen 72a und 72b</i>	38
3.2.2	Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien mit Mesitylphosphaalkin und Spektroskopie der Produkte	41
3.2.3	Umsetzung des Phosphacyclohexadiens 73 mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin	44
3.2.3.1	<i>Darstellung des gemischt substituierten Tricyclooctens 72c</i>	44
3.2.3.2	<i>Spektroskopie des gemischt substituierten Tricyclooctens 72c</i>	45
3.2.4	Umsetzung von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin	47
3.2.4.1	<i>Mechanismus der Reaktion</i>	48
3.2.4.2	<i>Spektroskopie der Produkte</i>	48
3.2.5	Umsetzung von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit 1-Adamantylphosphaalkin	50
3.2.5.1	<i>Synthese des Tricyclooctens 76b</i>	50
3.2.5.2	<i>Spektroskopie des Tricyclooctens 76b</i>	51
3.2.6	Umsetzung von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit Mesitylphosphaalkin	52
3.2.7	Umsetzung von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin	54
3.2.7.1	<i>Mechanismus der Reaktion</i>	54
3.2.7.2	<i>Spektroskopie des Phosphinins 81a</i>	57
3.2.7.3	<i>Spektroskopie des Tricyclooctens 82</i>	58
3.2.7.4	<i>Spektroskopie des Phosphans 83</i>	58
3.2.8	Umsetzung von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat mit Mesitylphosphaalkin und 1-Adamantylphosphaalkin	60

3.2.9	Ligandverhalten des Phosphinins 81a	63
3.2.9.1	<i>Darstellung von Übergangsmetallkomplexen</i>	64
3.2.9.2	<i>Spektroskopie der Übergangsmetallkomplexe 87 und 88</i>	65
3.2.10	Ligandverhalten des Diphosphatricyclooctens 82	68
3.2.10.1	<i>Darstellung und Spektroskopie des Komplexes 89</i>	69
3.2.10.2	<i>Darstellung und Spektroskopie des Komplexes 90</i>	70
3.2.10.3	<i>Diskussion der Einkristallstrukturanalyse von 90</i>	72
4	Zusammenfassung	76
4.1	1,3-Butadien als Cycloadditionspartner von Mesitylphosphaalkin	76
4.2	Reaktionsverhalten der Vinylallene gegenüber Phosphaalkinen	77
4.2.1	Reaktionen von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien	77
4.2.2	Reaktionen von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien	80
4.2.3	Reaktionen von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat	81
4.2.4	Ligandverhalten des Phosphinins 81a und des Tricyclooctens 82	84
5	Experimenteller Teil	86
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte	86
5.2	Ausgangsverbindungen	88
5.3	Umsetzung von 1,3-Butadien mit Mesitylphosphaalkin	89
5.3.1	Darstellung des Phosphacyclohexa-1,4-diens 60b	89
5.3.2	Komplexierung des Phosphacyclohexadiens 60b	91
5.3.3	Bildung des Tricyclooctens 62b	94
5.3.4	Bildung eines gemischt substituierten Tricyclooctens	95
5.3.5	Komplexierung von 62c mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram	97
5.4	Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien mit Phosphaalkinen	100
5.4.1	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin (6a)	100

5.4.2	Umsetzung mit 1-Adamantylphosphaalkin (6c)	102
5.4.3	Umsetzung mit Mesitylphosphaalkin (6d)	104
5.4.4	Folgereaktion zum gemischt substituierten Tricycloocten 72c	109
5.5	Umsetzung von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit Phosphaalkinen	111
5.5.1	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin (6a)	111
5.5.2	Umsetzung mit 1-Adamantylphosphaalkin (6c)	116
5.5.3	Umsetzung mit Mesitylphosphaalkin (6d)	119
5.6	Umsetzung von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat mit Phosphaalkinen	122
5.6.1	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin (6a)	122
5.6.2	Umsetzung mit 1-Adamantylphosphaalkin (6c)	128
5.6.3	Umsetzung mit Mesitylphosphaalkin (6d)	131
5.7	Ligandverhalten des Phosphinins 81a	133
5.7.1	Umsetzung von 81a mit Nonacarbonyldieisen	133
5.7.2	Umsetzung von 81a mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram	135
5.8	Ligandverhalten des Tricyclooctens 82	138
5.8.1	Umsetzung von 82 mit Nonacarbonyldieisen	138
5.8.2	Umsetzung von 82 mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram	140
Teil II	Beitrag zur Synthese von akzeptorsubstituierten Phosphaalkinen	143
6	Einleitung	144
6.1	Synthese und Eigenschaften kinetisch stabilisierter Phosphaalkene	144
6.2	Cycloadditionsverhalten der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkene	145
6.3	Phosphaalkene als Reaktionspartner in En-Reaktionen	146

6.4	Synthese und Eigenschaften kinetisch stabilisierter Phosphaalkine	148
6.5	Cycloadditionsverhalten der $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine	149
7	Problemstellung	151
8	Eigene Ergebnisse	152
8.1	Synthese neuer Phosphaalkene des <i>Becker</i> -Typs	152
8.2	Spektroskopie der Phosphaalkene	153
8.3	Synthese des 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylidinphosphans	156
8.4	[3+2]-Cycloadditionen des Phosphaalkins 6p	158
8.4.1	Umsetzung mit <i>n</i> -Butylazid	158
8.4.2	Umsetzung mit Mesitylnitriloxid	159
8.5	Phosphaalkene als Syntheseäquivalente der Phosphaalkine	160
8.5.1	Umsetzungen mit Mesitylnitriloxid	161
8.5.2	Spektroskopie der Produkte	162
8.6	En-Reaktionen von 95r mit kinetisch nicht stabilisierten Phosphaalkenen	163
8.6.1	Darstellung der Diphosphane 113a-c	163
8.6.2	Spektroskopie der Diphosphane 113a-c	164
8.6.3	<i>Ab initio</i> Untersuchungen zur Phospha-En-Reaktion	167
9	Zusammenfassung	168
9.1	Synthese neuer Phosphaalkene	168
9.2	Synthese des Phosphaalkins 6p	168
9.3	Cycloadditionsverhalten des Phosphaalkins 6p	169
9.4	Phosphaalkene als Syntheseäquivalente der Phosphaalkine	170
9.5	Phospha-En-Reaktion mit einem perfluorierten Phosphaalken	171

10	Experimenteller Teil	172
10.1	Ausgangsverbindungen	172
10.2	Phosphaalkene	173
10.3	Phosphaalkine	185
10.4	[3+2]-Cycloaddition von 6p mit <i>n</i> -Butylazid	186
10.5	[3+2]-Cycloadditionen mit Mesitylnitriloxid	188
10.6	Diphosphane	198
11	Kristallstrukturdaten	205
11.1	Kristallstrukturdaten der Verbindung 69	205
11.2	Kristallstrukturdaten der Verbindung 90	207
12	Literaturverzeichnis	210

Abkürzungen

1-Ad	1-Adamantyl
äq	äquatorial
ax	axial
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
E	Energie
E _{Akt.}	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2.Ordnung
MP4	Møller-Plesset Störungstheorie 4.Ordnung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>t</i> Pen	<i>tert</i> -Pentyl
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Tms	Trimethylsilyl

Teil I

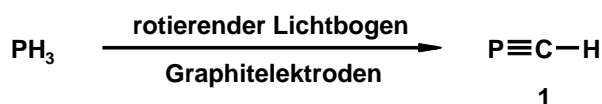
Tandem-Reaktionen von Phosphaalkinen mit Butadien und Vinylallenen

1 Einleitung

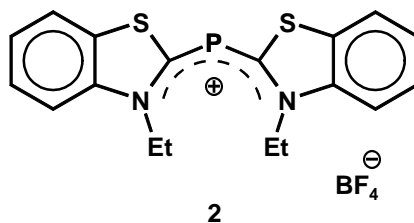
1.1 Historie

Über viele Jahre hinweg wurde die Organophosphorchemie durch die von *Pitzer* [1] und *Mulliken* [2,3] aufgestellte klassische Doppelbindungsregel in ihrer Entwicklung aufgehalten, da diese Regel (p-p) π -Mehrfachbindungssysteme unter Einbeziehung von Elementen der zweiten Achterperiode untersagt. Folglich blieb die Chemie der Organophosphorverbindungen zunächst auf Strukturtypen wie Phosphanoxide und Phosphorsäurederivate im weitesten Sinne begrenzt.

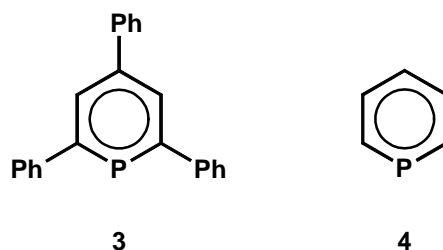
Die zuvor postulierte Hypothese konnte erstmals im Jahre 1961 von *Gier* [4] durch die Darstellung eines P/C-Mehrfachbindungssystems widerlegt werden: Beim Durchleiten von Phosphorwasserstoff durch einen zwischen zwei Graphitelektroden rotierenden Lichtbogen fand er den Grundkörper der $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine **1**. Aufgrund seiner Instabilität und seiner hohen Polymerisationsneigung schon unterhalb von -78°C kam dem Methyldiäthylphosphan (**1**) jedoch keine präparative Bedeutung zu.



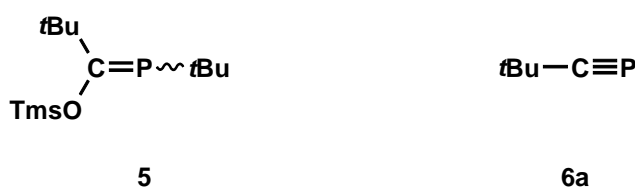
Dimroth und *Hoffmann* [5] gelang nur wenige Jahre danach die Synthese des Phosphamethincyaninkations **2**, der ersten bei Raumtemperatur stabilen $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorverbindung.



Weitere historische Meilensteine in der Chemie des niederkoordinierten Phosphors waren 1966 die Darstellung des 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinins (**3**) durch *Märkl* [6] sowie 1971 die des unsubstituierten Grundkörpers **4** durch *Ashe* [7].



Während die Stabilisierung der P/C-Doppelbindungen der bislang aufgeführten Verbindungen auf der Delokalisierung der Elektronen beruhte, konnte *Becker* fünf Jahre später mit der Synthese des ersten stabilen acyclischen $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkens **5** [8] den Durchbruch in der Chemie des niederkoordinierten Phosphors für sich verbuchen. Ihm gelang die kinetische Stabilisierung der P/C-Doppelbindung durch voluminöse Substituenten. Ausgehend von dieser Substanzklasse konnte nun auch der erste bei Raumtemperatur stabile Vertreter der Phosphaacetylene, das 2,2-Dimethylpropylidynphosphan (**6a**), dargestellt werden [9]. Die Optimierung und Verallgemeinerung der Synthese durch *Regitz* ermöglichte daraufhin den Zugang zu präparativ ausreichenden Mengen kinetisch stabilisierter Phosphaalkine, die sich heute als Bausteine sowohl der organischen als auch der anorganischen Chemie etabliert haben [10-15]. Eine große Vielfalt an Publikationen demonstriert sowohl das enorme Synthesepotential als auch die interessante Folgechemie der $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine [16-32].

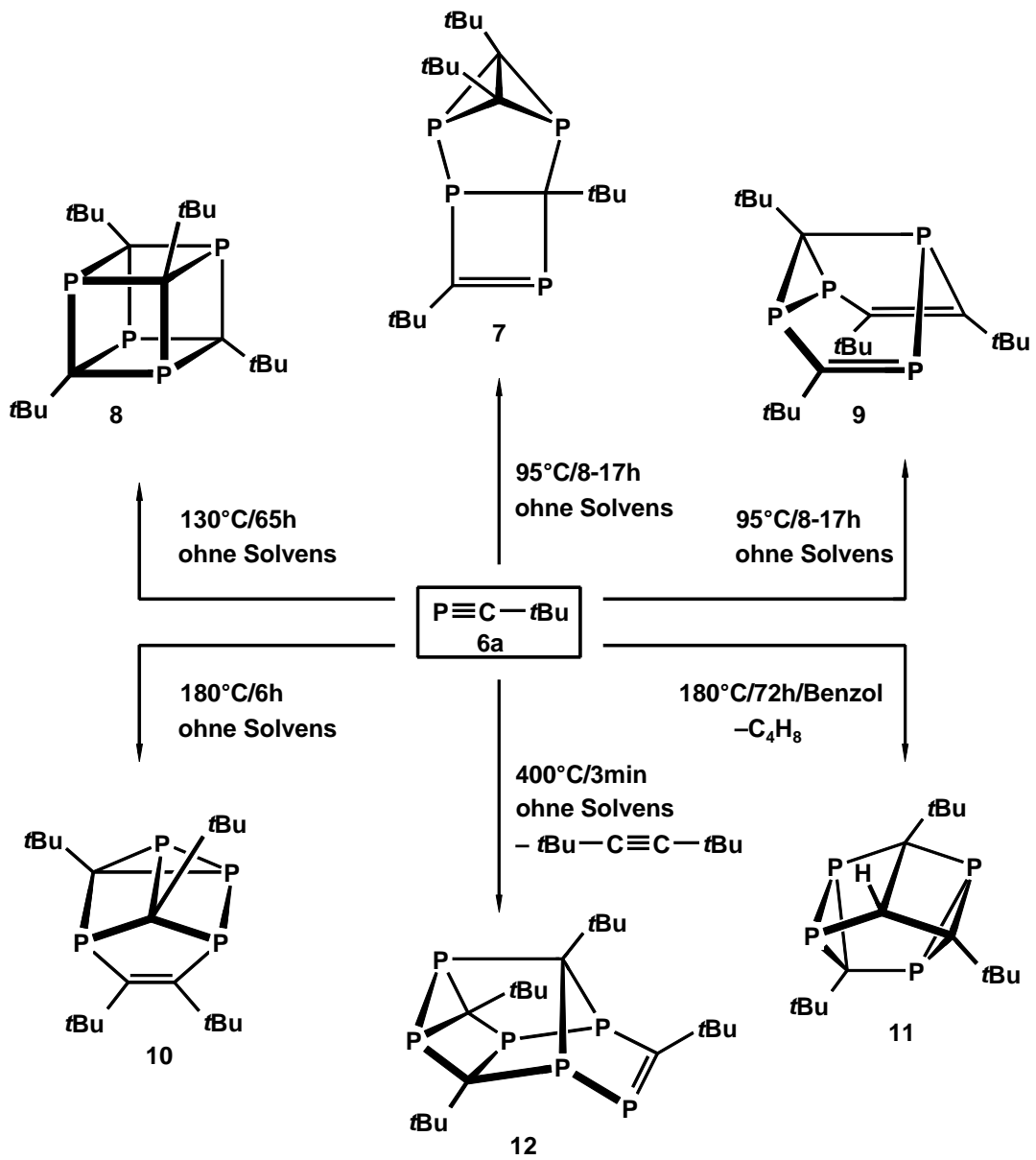


1.2 Aufbau phosphorhaltiger Käfigverbindungen mit Phosphaalkinen

1.2.1 Thermische Cyclooligomerisierung

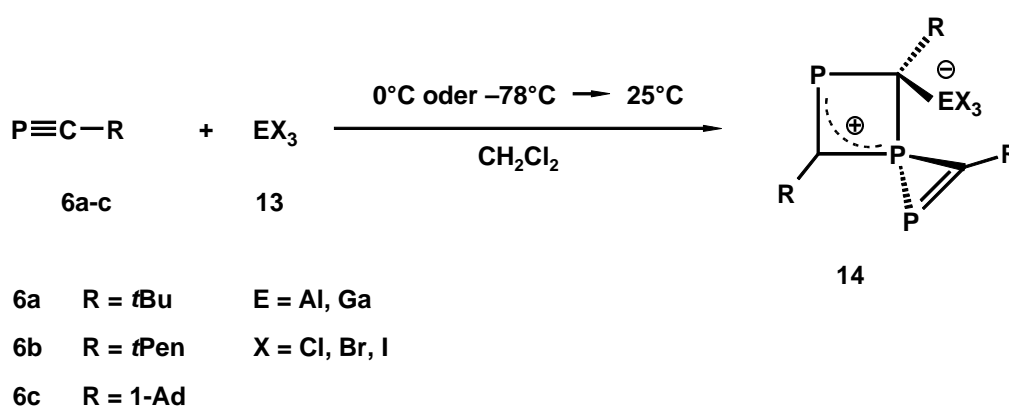
Schon bei tiefen Temperaturen neigen kinetisch nicht stabilisierte Phosphaalkine zu unkontrollierter Polymerisation. Durch sterisch aufwendige Substituenten stabilisierte Phosphaalkine, wie zum Beispiel das *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**), können hingegen durch Zufuhr thermischer Energie gezielt oligomerisiert werden. Die Tetramerisierung stellt dabei den bevorzugten Oligomerisierungsgrad dar [29].

Erhitzt man das Phosphaalkin **6a** ohne Solvens über einen längeren Zeitraum auf 130°C, so läßt sich aus einem komplexen Produktgemisch das Tetraphosphacuban **8** in 8%iger Ausbeute isolieren [33-35]. Durch Variation der Reaktionsbedingungen werden aber auch andere, neuartige polycyclische Organophosphorverbindungen zugänglich [33,35,36]. In Abhängigkeit von der Thermolysedauer, der Temperatur und dem Reaktionsmedium gelingt so die Synthese des tetracyclischen Tetramers **7** [36], des Tetraphosphasemibullvalens **9** [36], des Tetraphosphabishomoprismans **10** [35], des Tetraphosphacuneans **11** [27] sowie des nach Di-*tert*-butylacetylenabspaltung gebildeten Pentacyclus **12** [33].

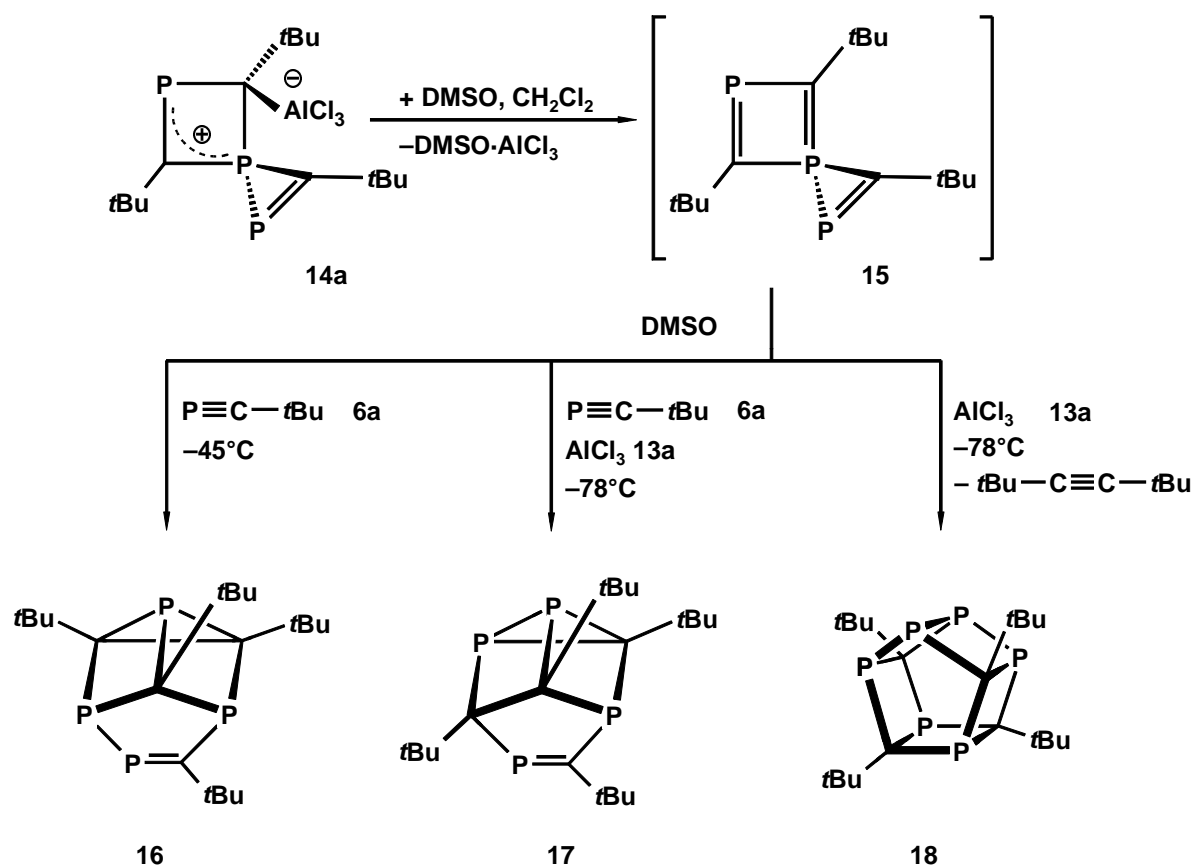


1.2.2 Lewissäure-induzierte Cyclooligomerisierung

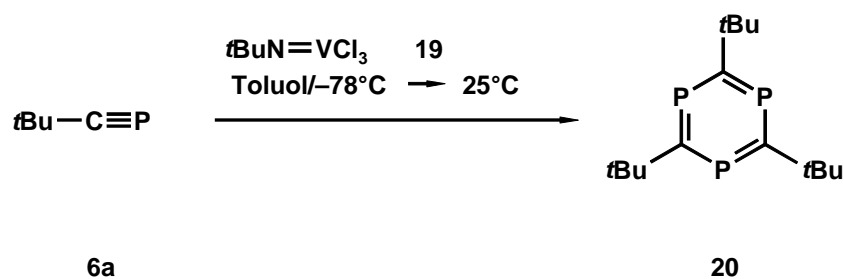
Neben der thermischen Induktion führt auch die Umsetzung mit Metallhalogeniden der 13. Gruppe zur Cyclooligomerisierung der Phosphaalkine. Unabhängig vom eingesetzten Metall und Halogenid erfolgt eine Cotrimerisierung der Phosphaacetylene zu den Spirocyclen **14** [37,38].



Nur im Falle des AlCl_3 -Addukts **14a** gelingt durch Zugabe der schwachen Lewis-Base Dimethylsulfoxid die Ablösung der Lewis-Säure und die Bildung des metallfreien Phosphaalkintrimers **15**. Während die nicht isolierbare Diphosphetzwischenstufe in Gegenwart von Phosphaalkin als Abfangreagenz zu den Cyclotetrameren **16** und **17** weiterreagiert [37,38], bildet sich ohne Abfangreagenz lichtinduziert der Tetracyclus **18** [27,39,40].



Völlig anders verläuft die Umsetzung des Phosphaalkins **6a** mit der starken Lewis-Säure **19**. Ebenfalls bei sehr milden Reaktionsbedingungen wird eine Cyclotrimerisierung zu dem 1,3,5-Triphosfabenzol **20** beobachtet [41,42]. Aufgrund des einfachen Zugangs zur Imido-vanadiumverbindung **19** und der guten Ausbeute im Vergleich zum bisherigen Syntheseweg [43] sind die Triphosfabenzole nun auch in präparativ interessanten Mengen zugänglich.



1.2.3 Tandem-Reaktionen mit einleitender [4+2]-Cycloaddition

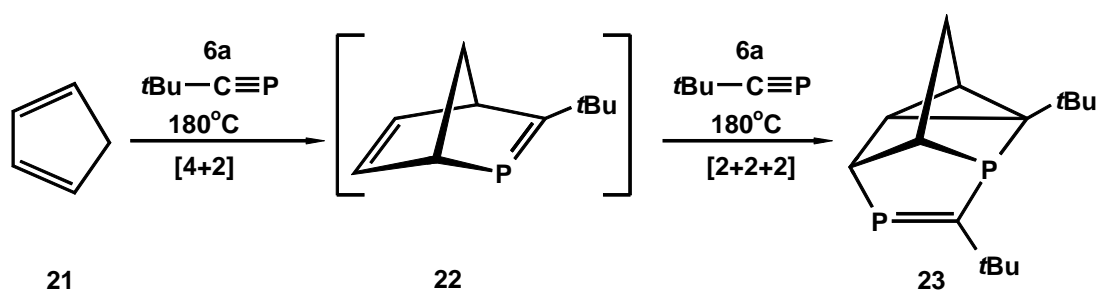
Als Tandem-Reaktion bezeichnet man eine Reaktionsfolge, bei der zwei verschiedene Reaktionen unmittelbar aufeinander folgen, wobei die erste Reaktion die zweite praktisch erzwingt [44]. Durch Tandem-Reaktionen lassen sich leicht bicyclische oder polycyclische Ringsysteme aufbauen.

Kinetisch stabilisierte $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine weisen ein sehr hohes Cycloadditionspotential auf. Die Darstellung einer Vielzahl komplexer Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen gelingt so mit Reaktionssequenzen aus Diels-Alder-, Homo-Diels-Alder- oder En-Reaktionen mit oftmals verblüffender Selektivität. Eingeleitet werden die Tandem-Reaktionen meist durch eine [4+2]-Cycloaddition der Phosphaalkine mit 1,3-Diensystemen. Die dadurch entstehenden Phosphaalkenzwischenstufen besitzen ebenfalls ein sehr hohes Cycloadditionspotential und stehen als Ausgangsverbindungen für Folgereaktionen zur Verfügung.

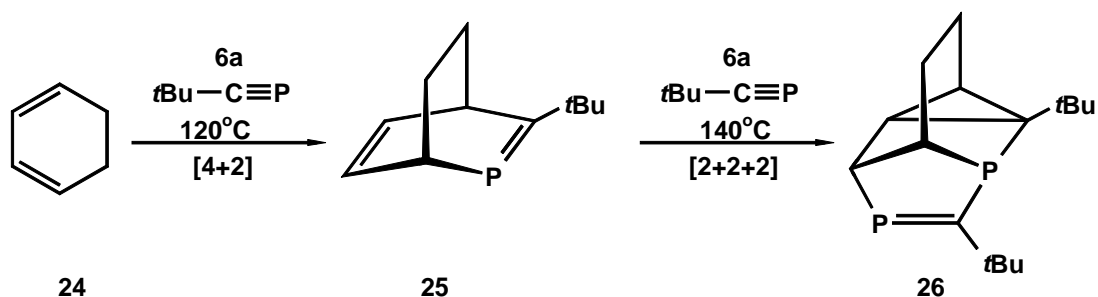
Anhand von Reaktionen des *tert*-Butylphosphaalkins (**6a**) sollen nun im Folgenden einige Beispiele für Tandem-Reaktionen mit einer einleitenden Diels-Alder-Reaktion vorgestellt werden.

1.2.3.1 Tandem-Reaktionen mit cyclischen 1,3-Dienen

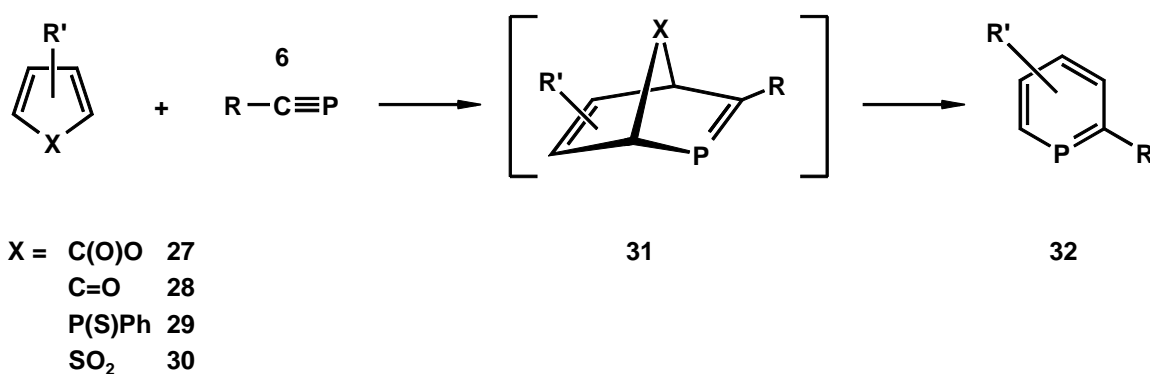
Beim Erhitzen reagiert *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) mit dem cyclischen All-Kohlenstoff-1,3-dien Cyclopentadien (**21**) in einer primären [4+2]-Cycloaddition zur Verbindung **22** [45,46]. Diese bicyclische Zwischenstufe, die man unter anderen Bedingungen (Acetonitril, 25°C) mit elektronenarmen Acetylenen abfangen kann, addiert ein weiteres Äquivalent **6a** in einer Homo-Diels-Alder-Reaktion unter Ausbildung des Tetracyclus **23**.



Cyclohexa-1,3-dien (**24**) bildet mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) in einer analogen Reaktionssequenz das isolierbare Phosphabicyclo[2.2.2]octadien **25** [45-47]. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents des Phosphaacetylens **6a** und Erhitzen auf 140°C bildet sich in einer [2+2+2]-Cycloaddition der Phosphatetracyclus **26**.

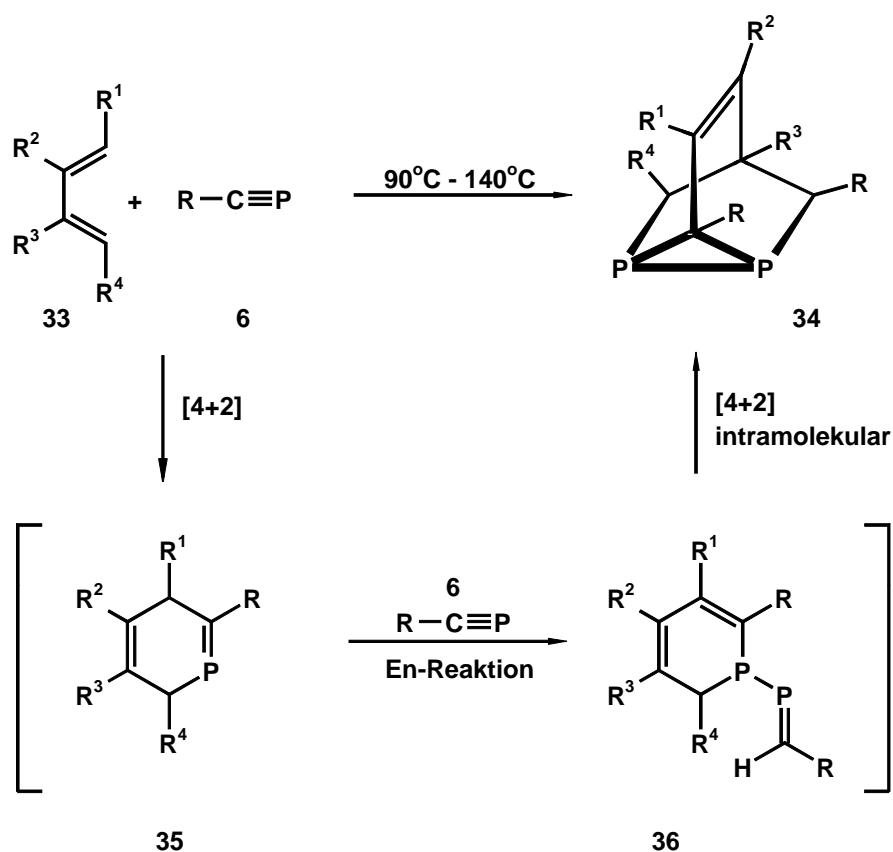


Jedoch nicht alle cyclischen 1,3-Diensysteme liefern in Thermolysen mit kinetisch stabilisiertem Phosphaalkin phosphorhaltige Polycyclen. So reagieren cyclische 1,3-Diene wie α -Pyrone **27**, Cyclopentadienone **28**, Phospholsulfide **29** und Thiophendioxide **30**, die zur Extrusion befähigte Gruppen besitzen, mit Phosphaalkinen unter Ausbildung der λ^3 -Phosphinine **32** [46-49]. Dabei schließt sich an die primäre [4+2]-Cycloaddition eine [4+1]- bzw. [4+2]-Cycloreversion an. Ein Nachweis der bicyclischen Zwischenstufen **31** gelingt nicht.

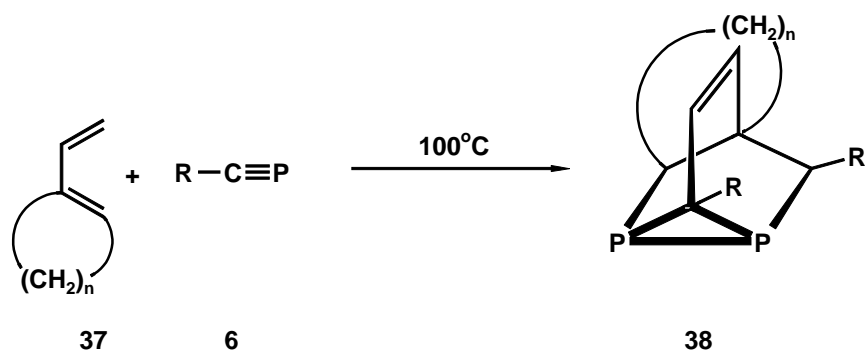


1.2.3.2 Tandem-Reaktionen mit offenkettigen 1,3-Dienen

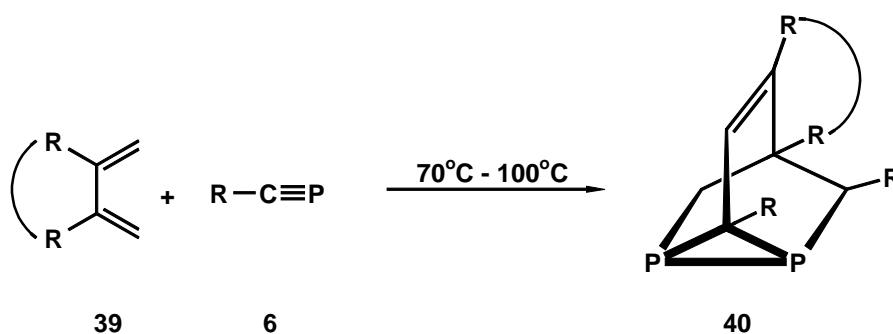
Setzt man $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine mit offenkettigen 1,3-Dienen **33** um, so findet man, unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte, die neuartigen Tricyclooctene **34**, deren Entstehung auf den ersten Blick überrascht [15,50-54]. Die Tricyclenbildung kann mechanistisch wie folgt erklärt werden: Auf die einleitende Diels-Alder-Reaktion, die ein 1-Phosphacyclohexa-1,4-dien **35** liefert, folgt eine Phospha-En-Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Phosphaalkin **6** als Enophil. Eine sich anschließende intramolekulare [4+2]-Cycloaddition führt dann zur Produktbildung. Beim Einsatz unsymmetrisch substituierter Butadiene werden dabei häufig Isomergemische erhalten.



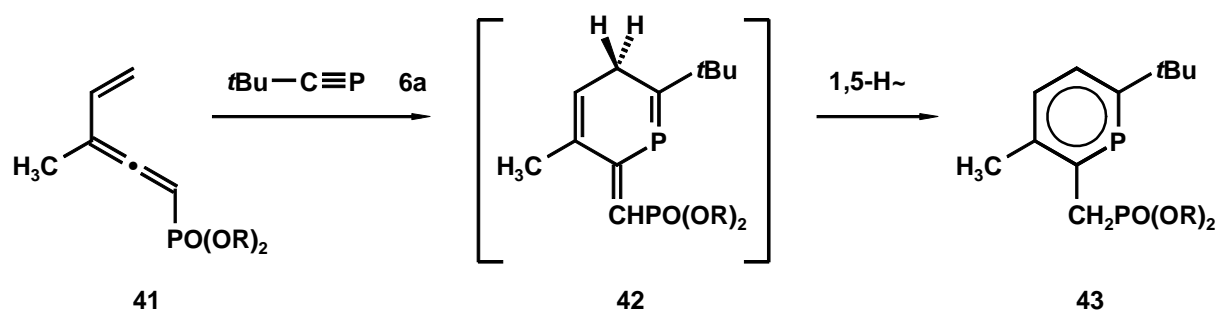
Semicyclische Butadiene reagieren mit Phosphaalkinen in der gleichen Reaktionssequenz regiospezifisch zu den Diphosphatricyclooctenen **38** [51,52].



Auch *s-cis*-fixierte 1,3-Butadiene **39** folgen dem zuvor aufgestellten Reaktionsschema [51,52].



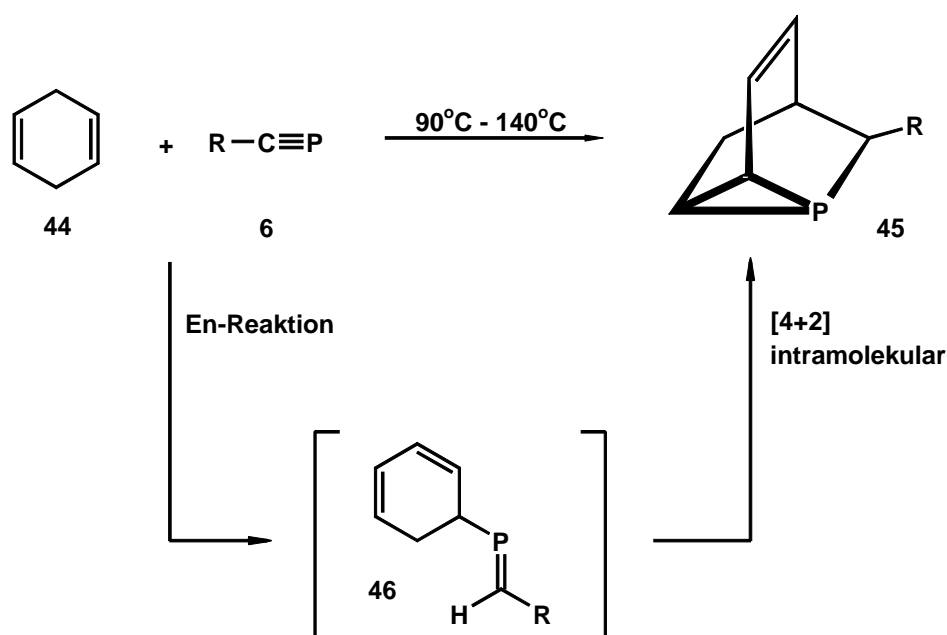
Ausnahmen bezüglich des Reaktionsmusters acyclischer 1,3-Diensysteme mit $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkinen findet man jedoch auch hier. So führt, in Analogie zur All-Kohlenstoffchemie [55,56], die Umsetzung des Vinylallens **41** mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) in einer regiospezifischen Diels-Alder-Reaktion zum 1-Phosphacyclohexa-1,4-dien **42**, das sich durch einen 1,5-H-Shift spontan in das Phosphinin **43** umlagert [52]. Hinweise auf eine En-Reaktion der Alleneinheit mit dem Phosphaalkin werden nicht gefunden.



1.3 $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine als Reaktionspartner in En-Reaktionen

1.3.1 En-Reaktionen als Primärschritt einer Tandem-Reaktion

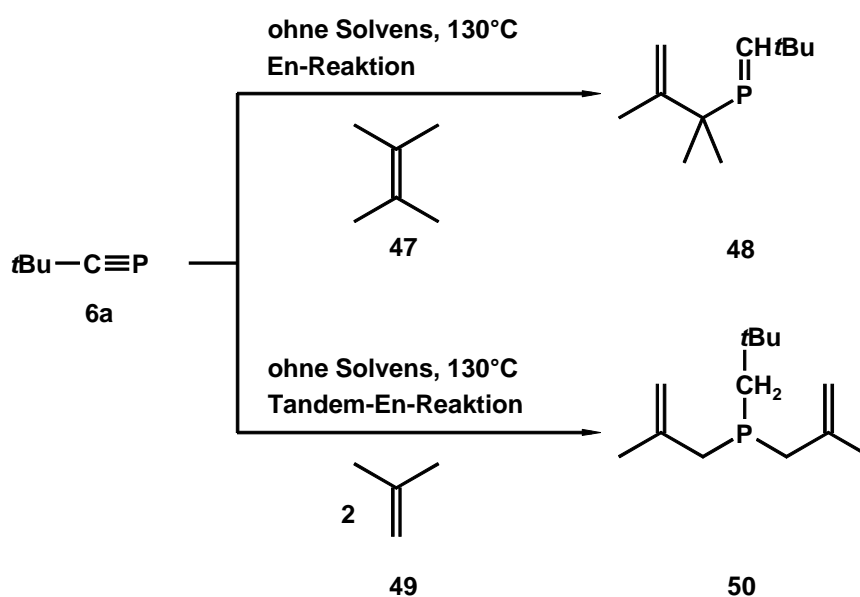
Während zuvor die En-Reaktion immer erst als Folgeschritt in Sequenzen auftrat, gelingt eine direkte En-Reaktion bei der Umsetzung von Phosphaalkin mit 1,4-Cyclohexadien (**44**). Auch hierbei handelt es sich um eine Tandem-Reaktion und die Umsetzung bleibt nicht auf der ersten Stufe stehen, sondern durch eine sich rasch anschließende intramolekulare [4+2]-Cycloaddition wird das Monophosphatricycloocten **45** gebildet [50,51,53,54].



1.3.2 En-Reaktionen von Alkenen mit Phosphaalkinen

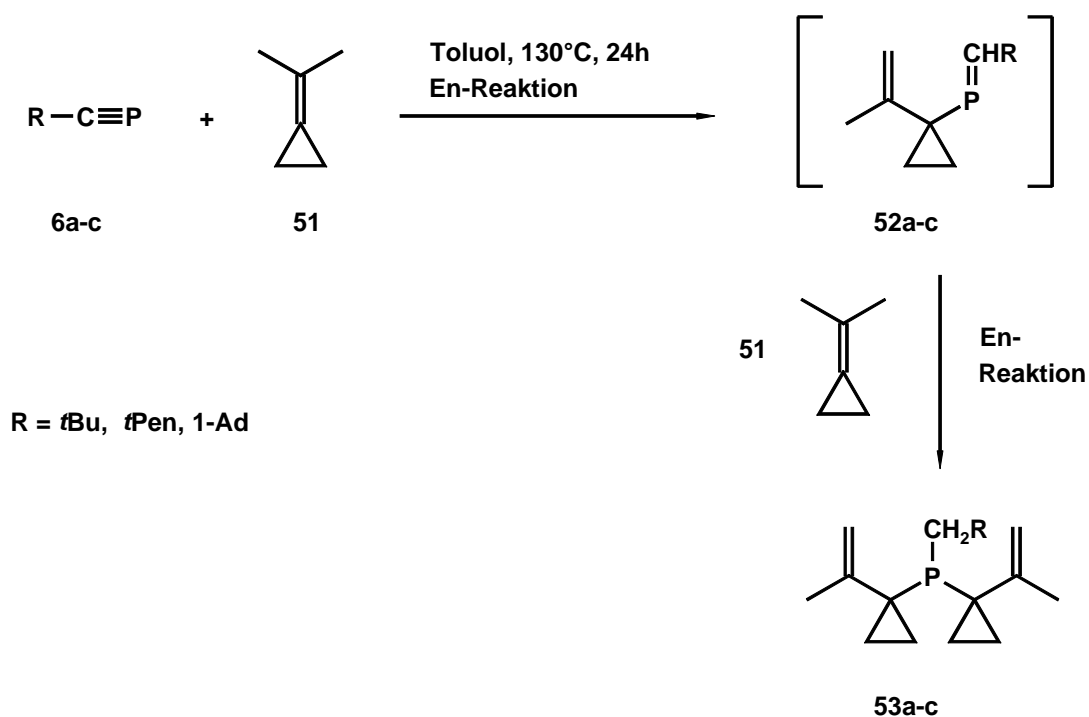
Während zahlreiche Cycloadditionen von Phosphaalkinen bekannt sind, stellen En-Reaktionen der Phosphaalkine ein weniger erforschtes Gebiet dar. Bis Mitte der Neunziger Jahre gelang die Realisierung von Phospha-En-Reaktionen unter Beteiligung von Phosphaalkinen als Enophil und All-Kohlenstoff-Enen nur in wenigen Fällen.

Die Durchführung dieser Phospha-En-Reaktionen erfordert im Vergleich zu den Cycloadditionen noch drastischere Reaktionsbedingungen. Erst bei 130°C addiert sich Tetramethylethen (**47**) an das *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) und das P-allylsubstituierte Phosphaalken **48** entsteht. Die Aufarbeitung dieses 1:1-Addukts gelingt nicht, es kann lediglich spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden [31,50,51,57].



Aus der Umsetzung des *tert*-Butylphosphaalkins mit Isobuten (**49**) resultiert hingegen ein Diallylphosphan **50**. Eine zweifache En-Addition an das Enophil, die im vorhergehenden Fall vermutlich aus sterischen Gründen unterbleibt, führt zur Produktbildung [31,50,52].

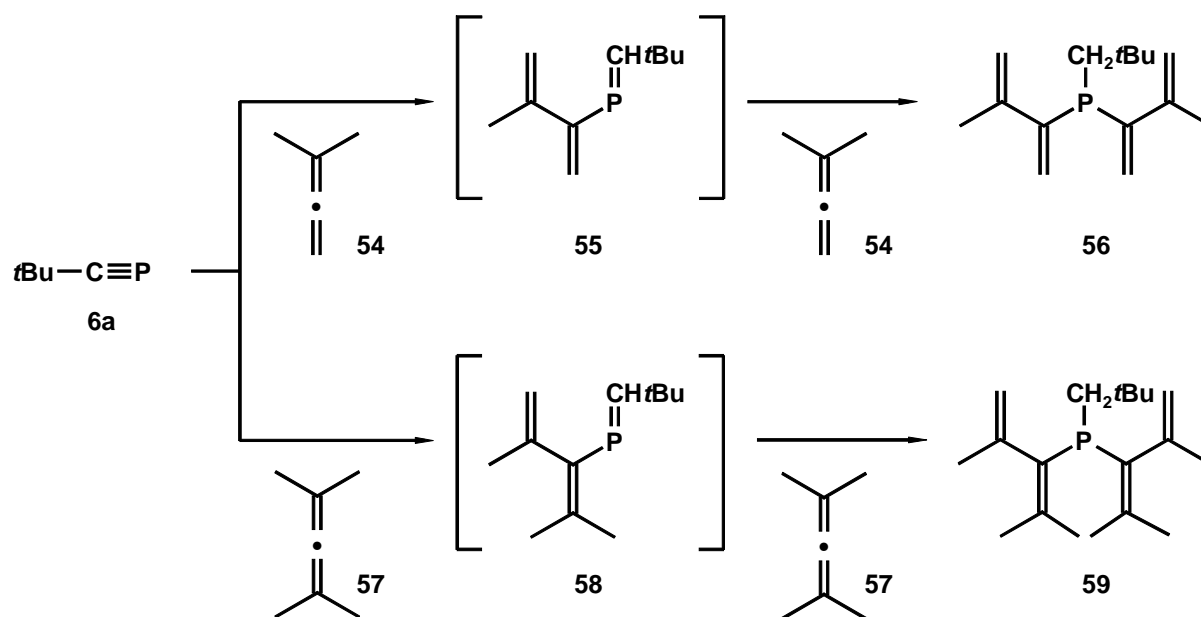
Mackewitz in unserem Arbeitskreis gelang eine Erweiterung des Gebietes der Addition von All-Kohlenstoff-Enen an Phosphaalkine, indem er zunächst spannungsaktivierte Alkylden-cyclopropane als En-Komponenten einsetzte [31,57].



Das Isopropylidencyclopropan (**51**) erweist sich im Vergleich zu dem ähnlich gebauten Tetramethylethylen als reaktivere En-Komponente gegenüber den Phosphaacetylenen **6a-c**. Es reagiert in einer thermischen Tandem-En-Reaktion glatt zu den entsprechenden Bisaddukten **53a-c** ab [31,57]. Die Intermediate können wiederum lediglich ^{31}P -NMR-spektroskopisch im typischen Bereich für P/C-Doppelbindungssysteme nachgewiesen werden. Die Anreicherung und Isolierung der Phosphaalkene **52** gelingt nicht, und die Bildung des Endprodukts scheint weitgehend unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte, den Reaktionsbedingungen und der Größe des Restes R im Phosphaalkin zu sein.

1.3.3 En-Reaktionen von Allenen mit Phosphaalkinen

Reaktionen von Phosphaalkinen mit Allenen waren bis dahin gänzlich unbekannt. *Mackewitz* fand, daß sich die Kumulene hervorragend als En-Bausteine eignen [31,57]. Sie addieren sich thermisch ebenfalls in einer zweifachen En-Reaktion an die P/C-Dreifachbindung des Phosphaalkins zu strukturell einzigartigen Phosphanen.

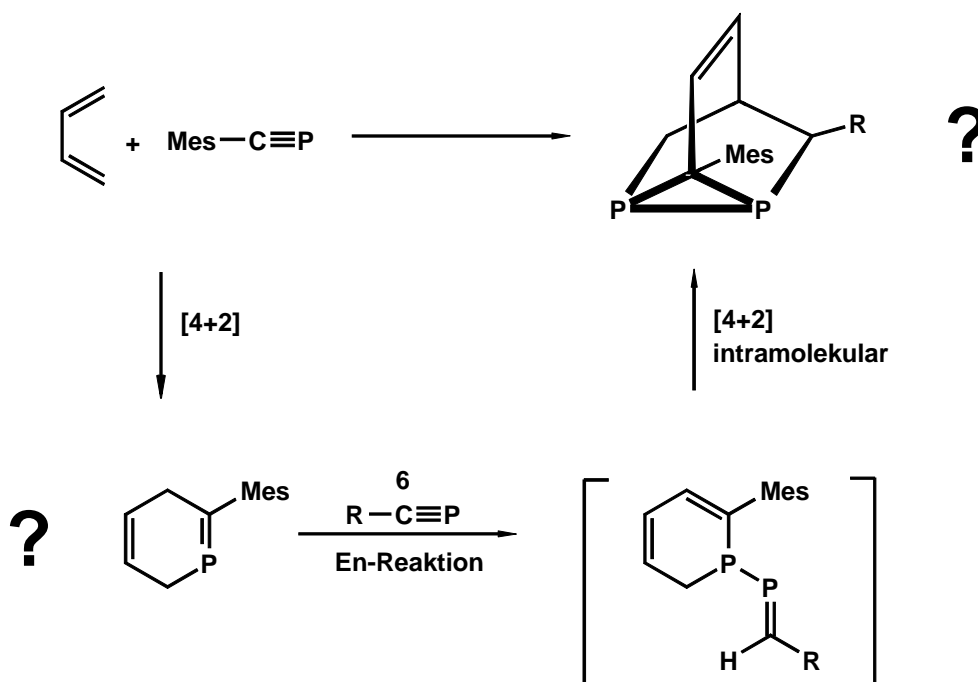


Alle diese Reaktionen verlaufen nach dem gleichen Muster: Der Angriff des Phosphoratoms erfolgt am zentralen C-Atom des Kumulensystems und ein allylischer Wasserstoff wird auf das Kohlenstoffatom des Enophils übertragen. Trotz Variation der Phosphaalkyne und Verwendung von Allenen verschiedenen Strukturtyps ließen sich die intermediär auftretenden Phosphadentalenzwischenstufen wiederum nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch in geringen Mengen in der Reaktionslösung nachweisen [31,57].

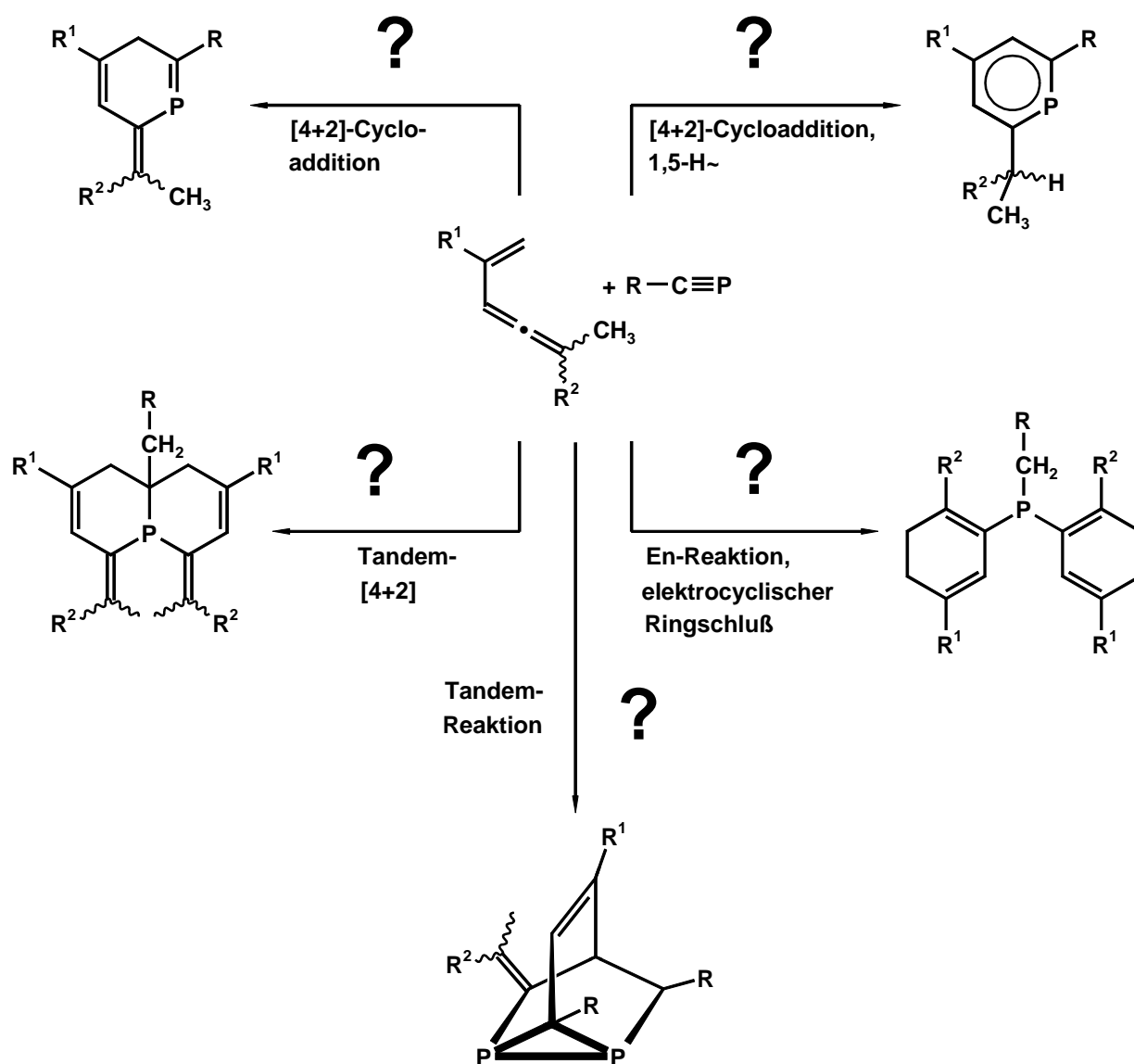
2 Problemstellung

Kinetisch stabilisierte Phosphaalkine bilden aufgrund ihrer hohen Reaktivität geeignete Edukte zum Aufbau einer Vielzahl verschiedener Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen. In den gefundenen Reaktionssequenzen nehmen dabei Cycloadditionen und En-Reaktionen einen hohen Stellenwert ein. Je nach eingesetztem Diensystem ist das [4+2]-Cycloaddukt isolierbar oder Primärprodukt einer mehrstufigen Reaktionskaskade. So reagieren die Phosphaalkine mit einer großen Anzahl acyclischer 1,3-Diene zu den neuartigen Diphosphatricyclooctenen. Allerdings gelang es bislang nicht, Zwischenstufen der Reaktion nachzuweisen, zu isolieren oder gezielt unabhängig zu synthetisieren.

Gegenstand dieser Arbeit ist nun die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Mesitylphosphaalkin gegenüber 1,3-Butadien. Die bekanntermaßen durch sterische und elektronische Einflüsse herabgesetzte Reaktivität dieses Phosphaacetyls läßt einen Nachweis oder eine Isolierung etwaiger Reaktionszwischenstufen – zum Beispiel des primären [4+2]-Addukts – als möglich erscheinen. Im Falle des erfolgreichen Aufbaus der Phosphacyclohexadiene könnte so auch erstmals der Zugang zu gemischt substituierten Tricyclooctenen aus zwei verschiedenen Phosphaalkinen und einem offenkettigen Dien eröffnet werden.



Des weiteren soll im Rahmen dieser Arbeit auch das Verhalten von Vinylallenen gegenüber verschiedenen substituierten Phosphaalkinen untersucht werden. Die eingesetzten Vinylallene besitzen dabei sowohl ein 1,3-Diensystem, das zu [4+2]-Cycloadditionen führen kann, als auch eine Alleneinheit, die als En-Komponente in En-Reaktionen fungieren kann. Eine Aromatisierung der primären Diels-Alder-Addukte könnte – in Analogie zur All-Kohlenstoffchemie – Phosphinine als Endprodukte liefern. Die Reaktion der Phosphaalkine mit den Vinylallenen könnte so den Zugang zu einer Vielzahl neuartiger, interessanter Verbindungsklassen mit einer reichhaltigen Folgechemie liefern.



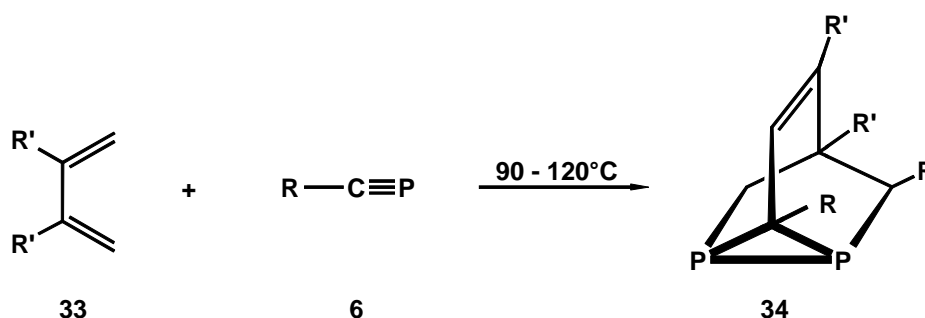
3 Eigene Ergebnisse

3.1 1,3-Butadien als Cycloadditionspartner kinetisch stabilisierter Phosphaalkine

Bereits in der Einleitung wurde gezeigt, daß $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine ein hohes Cycloadditionspotential besitzen. Diese hohe Reaktivität brachte in den letzten beiden Jahrzehnten eine große Bereicherung der Chemie der niederkoordinierten Phosphorverbindungen mit sich. Anfänglich lag das Hauptaugenmerk vor allem auf den zahlreichen [3+2]-Cycloadditionen, die den Zugang zu den verschiedensten Heterophospholen ermöglichen [10,11,15,58-61]. Kurz darauf stieg auch das Interesse an den Diels-Alder-Reaktionen, die vor allem in Verbindung mit En-Reaktionen oder Homo-Diels-Alder-Reaktionen zum Aufbau neuer phosphorhaltiger Käfigverbindungen führen [50,51,62-65].

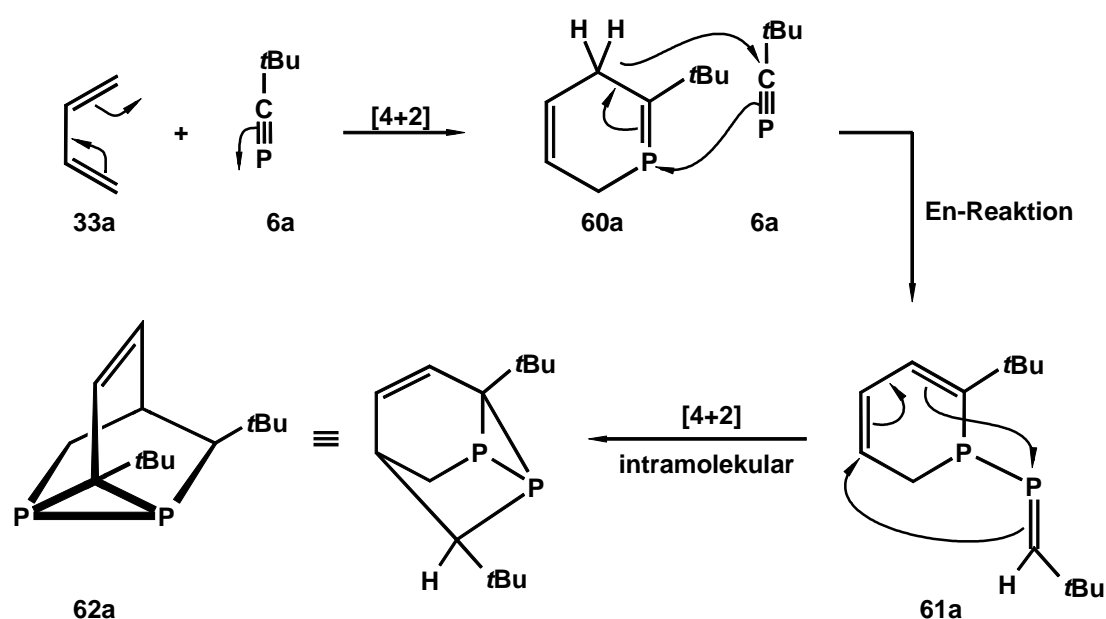
3.1.1 Umsetzung von Butadien mit *tert*-Butylphosphaalkin

Eines der bekanntesten Beispiele für die Darstellung einer Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindung ist die Umsetzung von acyclischen 1,3-Butadienen **33** mit Phosphaalkinen. Hierbei entstehen unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte die Diphosphatricyclooctene **34** [50,51,54].



Thermolysiert man zum Beispiel das *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) mit 1,3-Butadien (**33a**), so isoliert man das Diphosphatricycloocten **62a**, welches aus einem Äquivalent des Butadiens und zwei Äquivalenten des Phosphaacetylens gebildet wird und eine Diphosphiraneinheit

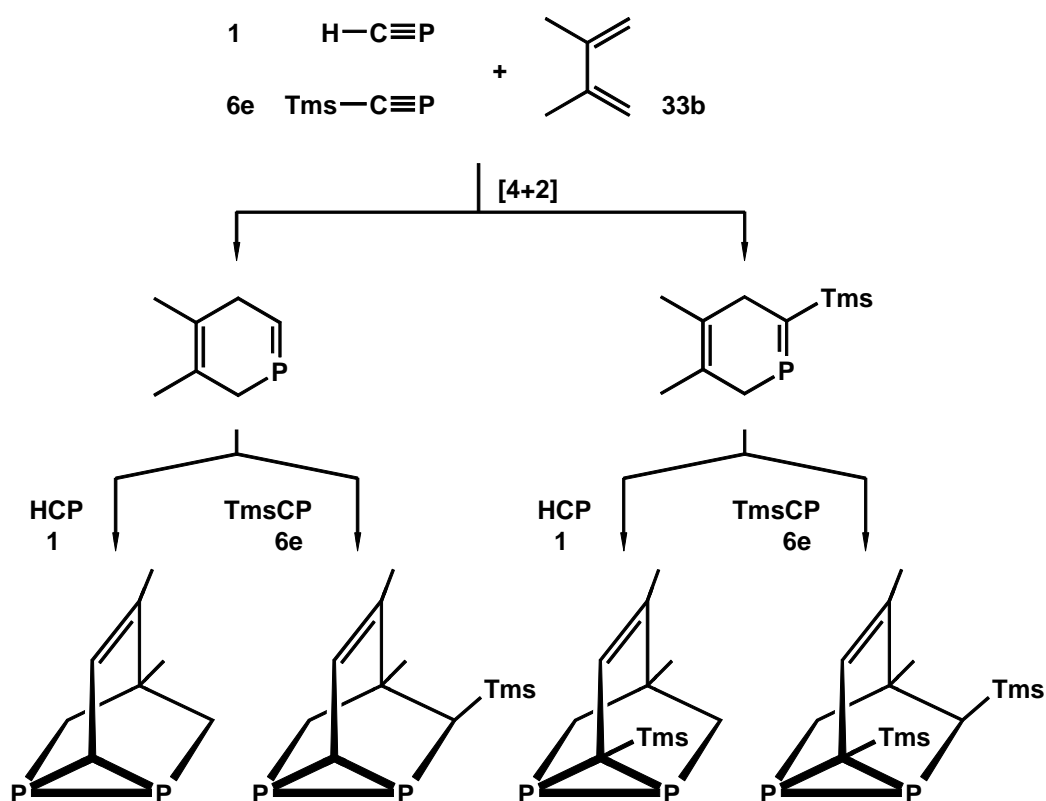
aufweist. Das primär gebildete Diels-Alder-Addukt **60a** ist nicht stabil. Es unterzieht sich einer Phospha-En- und einer sich daran rasch anschließenden intramolekularen Diels-Alder-Reaktion. Da diese Reaktionssequenz erst auf der Stufe des Tricyclooctens stehen bleibt, die erste Reaktion also die darauf folgenden erzwingt, kann hier auch von einer Tandem-Diels-Alder/Phospha-En/Diels-Alder-Reaktion gesprochen werden (zur Definition von Tandem-Reaktionen, siehe Kapitel 1.2.3) [44].



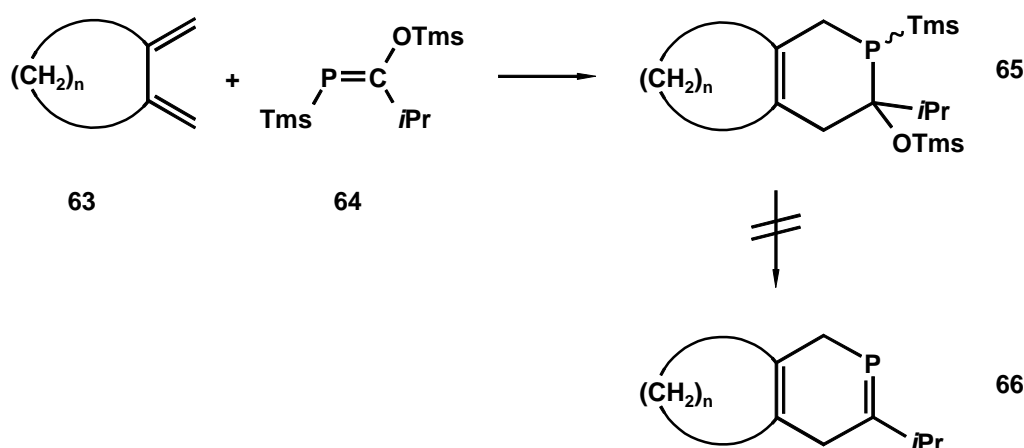
3.1.2 Experimente zur Untermauerung des Mechanismus

In unserem Arbeitskreis konnte eine große Vielfalt verschieden substituierter Diphosphatri-cyclooctene synthetisiert werden [46,51-54,65,66]. Ein Nachweis der postulierten Zwischenstufen gelang bislang jedoch nicht. Auf der Suche nach einem Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus setzte *Fiedler* in seinen Synthesen das kinetisch nicht stabilisierte Trimethylsilylmethylidinphosphan (**6e**) ein [54,65]. Es zeigte sich nun allerdings, daß die Reaktion schon bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit unter ausschließlicher Bildung des entsprechenden Tricyclooctens abläuft und somit der Versuch, eine der Zwischenstufen zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen, fehlschlägt. Durch Einsatz eines Gemisches aus Methylidinphosphan (**1**) und Trimethylsilylmethylidinphosphan (**6e**) gelang ihm die Darstel-

lung von vier verschiedenen Tricyclooctenen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch konnte er das Auftreten der durch die vier verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten gebildeten Produkte belegen, eine Auftrennung des Gemisches und die Isolierung der Tricyclooctene war nicht möglich. Dennoch wird der postulierte Mechanismus durch dieses Kreuzungsexperiment bekräftigt [54,65].



Auch Versuche zur unabhängigen Synthese der Phosphacyclohexadiene als Edukte zum Aufbau der Diphosphatricyclooctene durch [4+2]-Cycloadditionsreaktion von Phosphalkenen des *Becker*-Typs mit 1,3-Dienen und anschließender Hexamethyldisiloxaneliminierung schlugen fehl [52].



3.1.3 *Ab initio* Untersuchung des Mechanismus

Wie bislang gezeigt wurde, reagieren die $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine mit offenkettigen 1,3-Dienen unter Bildung tricyclischer Systeme. Die Reaktion verläuft dabei normalerweise direkt zum Endprodukt, Zwischenprodukte können auch $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Der aufgestellte Reaktionsmechanismus über eine Reaktionskaskade bestehend aus Diels-Alder-Reaktion, Phospha-En-Reaktion und intramolekularer [4+2]-Cycloaddition ist deshalb rein spekulativ.

Um einen tieferen Einblick in den Ablauf der Reaktion zu erhalten, führte *Löber* in unserem Arbeitskreis quantenmechanische Untersuchungen der Reaktion von *s-trans*-Butadien (energieärmstes Konformer) mit Methylidiphosphan als Modellsubstanz für die Phosphaalkine durch [54,67,68]. Das Energieprofil der Reaktion mit den auf MP2/6-31+G*-Niveau gefundenen Zwischenstufen und Übergangsstrukturen ist in *Abbildung 1* dargestellt. Betrachtet man die drei Teilschritte der Reaktionssequenz, so zeigt sich, daß die einleitende [4+2]-Cycloaddition die bei weitem höchste Aktivierungsbarriere von $11.28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ besitzt. Die Barriere für die Phospha-En-Reaktion ($9.06 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist um etwa $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer, die für die abschließende intramolekulare Diels-Alder-Reaktion ($8.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt um etwa $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger [54,67,68]. Führt man dem System also genug thermische Energie zur Überwindung des ersten Aktivierungsberges zu, so sollten sich die Folgereaktionen unter Ausbildung des Tricyclooctens direkt anschließen.

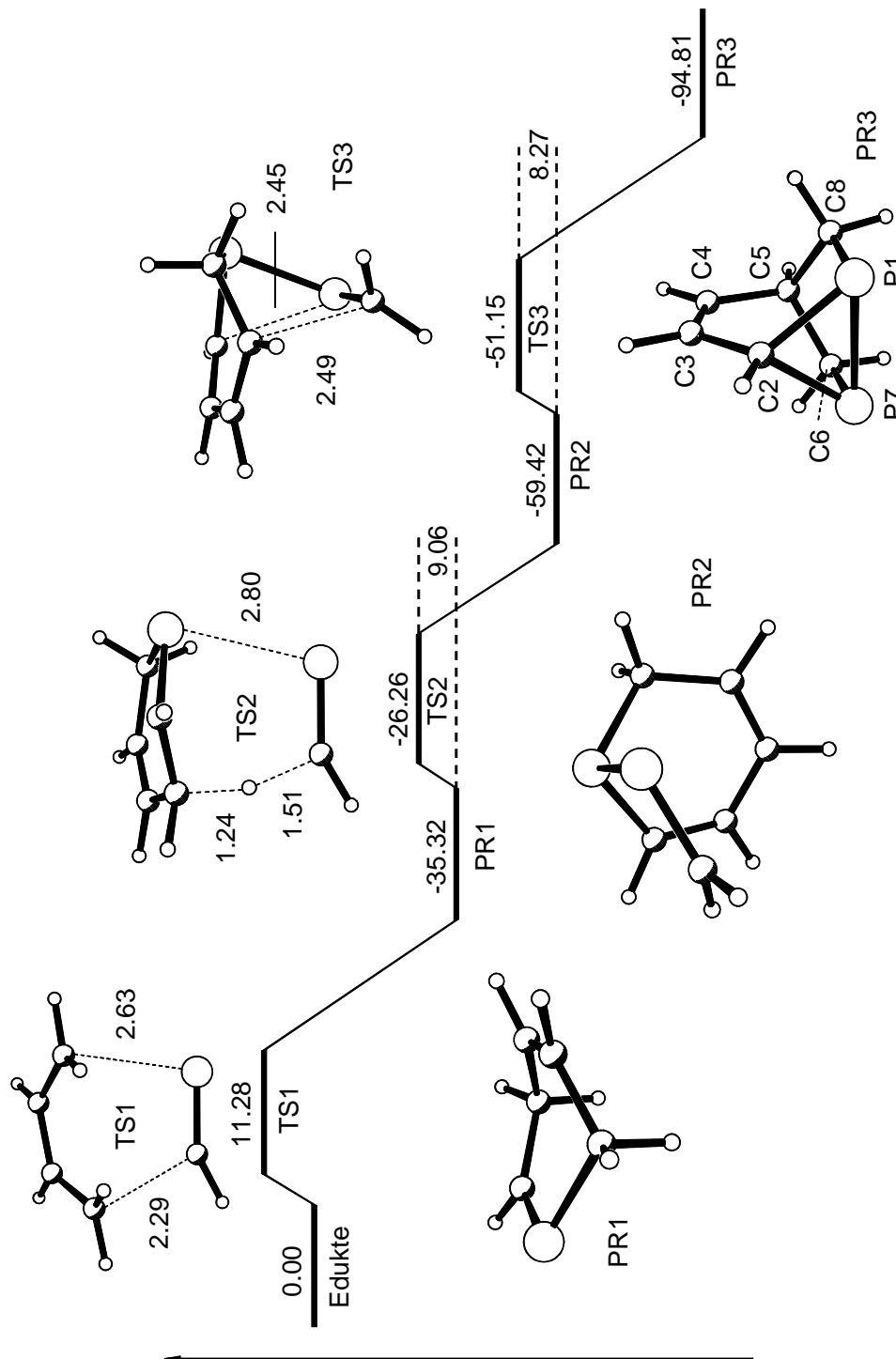


Abbildung 1: Energieprofil der Reaktion von Methylidene phosphan und *s-trans*-Butadien, MP2/6-31+G*-Energien in [kcal/mol], Abstände in [Å] [54,68]

Das gefundene Energieprofil und die lokalisierten Zwischenstufen und Übergangsstrukturen bestätigen auf eindrucksvolle Weise den früher postulierten Mechanismus und liefern eine einfache Erklärung der direkten Bildung des Endprodukts, ohne daß Zwischenstufen nachgewiesen werden können.

3.1.4 Umsetzung von Butadien mit Mesitylphosphaalkin

Die bisher durchgeführten experimentellen Studien des Mechanismus der Reaktion gingen alle von elektronenreichen Phosphaalkinen aus. Im folgenden Abschnitt wird nun das Mesitylphosphaalkin (**6d**), ein elektronenarmes Phosphaacetylen, als Reaktionspartner des 1,3-Butadiens (**33a**) eingesetzt.

Bringt man das Mesitylphosphaalkin mit einem Überschuß an 1,3-Butadien zur Reaktion, so erhält man im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Umsetzungen nun das [4+2]-Cycloadditionsprodukt **60b** und somit zum ersten Mal eine der zuvor postulierten Zwischenstufen [15].



Mit Hilfe seiner analytischen Daten kann die Konstitution des Phosphacyclohexadiens **60b** belegt werden: So weist das EI-Massenspektrum von **60b** dem Additionsprodukt eindeutig eine 1:1-Stöchiometrie zu. Den Molekülionen- und zugleich auch Basispeak findet man beim erwarteten m/z -Verhältnis von 216. Zwei weitere Peaks mit hohen Intensitäten lassen sich dem Mesitylrest sowie auch dem Mesitylphosphaalkinfragment zuordnen ($m/z = 119$, 56%; $m/z = 162$, 61%).

Das Phosphaalkenstrukturinkrement gibt sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum durch seine Tieffeldlage bei $\delta = 215.7$ in einem dafür typischen Bereich zu erkennen.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **60b** erscheint der Phosphaalkenkohlenstoff C2 bei tiefem, für solche Bindungen typischem Feld bei 194.3 als Dublett ($^1J_{\text{C,P}} = 37.2$ Hz). Die beiden

Kohlenstoffatome C4 und C5 der Alkeneinheit treten bei $\delta = 122.2$ und 126.3 in Resonanz. Aufgrund ihrer gleichgroßen Kopplungen ($J_{C,P} = 3.8$ Hz) können die beiden Signale nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Methyleninheit CH₂6 erscheint bei einem δ -Wert von 26.0 ($^1J_{C,P} = 42.4$ Hz), während der Methylenkohlenstoff C3 mit einer kleineren $^2J_{C,P}$ -Kopplung von 11.9 Hz bei $\delta = 37.1$ detektiert wird. Die weiteren sechs Resonanzen stammen vom Mesitylsubstituent und liegen im erwarteten Bereich.

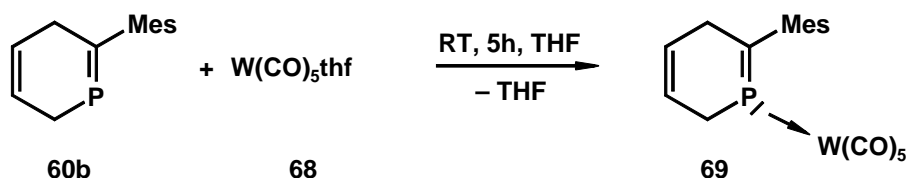
Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts können zum einen die Resonanzen des Mesitylsubstituenten bei $\delta = 2.12$, 2.22 und 6.71 im Verhältnis $3:6:2$ entnommen werden. Zum anderen findet man die Signale des Phosphacyclohexadiens als stark aufgespaltene Multipletts. Die Zuordnung von Spinsystemen gelingt jedoch nicht. Die beiden Methylengruppen treten bei $\delta = 2.34 - 2.40$ und $2.82 - 2.89$ in Resonanz, die beiden olefinischen Protonen werden im typischen Bereich von $\delta = 5.66 - 5.72$ registriert.

Die Aufreinigung des Phosphacyclohexa-1,4-diens **60b** gelingt weder durch Säulenchromatographie, noch durch Kugelrohrdestillation oder Kristallisation. Eine Komplexierung mit einem Pentacarbonylwolframfragment erlaubt jedoch die Isolierung des Produkts.

3.1.5 Umsetzung des Phosphacyclohexadiens **60b** mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$

$\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalken-Phosphoratome eignen sich im allgemeinen hervorragend zur Komplexierung und Stabilisierung von 16VE-Übergangsmetallfragmenten. Die dabei erhaltenen Verbindungen zeigen bei kaum veränderter Struktur des phosphorhaltigen Liganden meist eine viel höhere Kristallisationsneigung als die entsprechenden Edukte. Es liegt daher nahe, Verbindung **60b** mit einem solchen 16VE-Fragment umzusetzen, um mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse die diskutierte Konstitution eindeutig zu beweisen. Als einfach darzustellendes Übergangsmetallfragment wurde $\text{W}(\text{CO})_5$ ausgewählt, das in Form seines Monotetrahydrofuranaddukts bei der Bestrahlung von Hexacarbonylwolfram **67** in Tetrahydrofuran erhalten wird. Der Tetrahydrofuranligand ist dabei nur sehr schwach an das Metallzentrum koordiniert und kann durch Phosphan- bzw. Phosphaalkenliganden leicht substituiert werden.

Gibt man zu einer frisch hergestellten $W(CO)_5thf$ -Lösung eine äquimolare Menge des Phosphacyclohexa-1,4-diens **60b**, so erhält man nach fünfständigem Rühren den entsprechenden Komplex **69** [15].



Nach säulenchromatograpischer Aufarbeitung und Auskristallisieren aus Pentan bei $2^\circ C$ erhält man den Komplex **69** als analysenreine gelbe Kristalle in 63%iger Ausbeute [15].

Die Elementaranalyse der luftempfindlichen Verbindung **69** beweist klar die 1:1-Zusammensetzung des Produkts aus einem $W(CO)_5$ - und einem Phosphacyclohexadienfragment, im EI-Massenspektrum (70eV) detektiert man den Molekülionenpeak bei $m/z = 540$. Das Fragmentierungsmuster zeigt die typische sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden. Als Basispeak findet man $m/z = 84$, was einem C_4H_5P -Fragment aus dem Grundgerüst des Sechsrings entspricht.

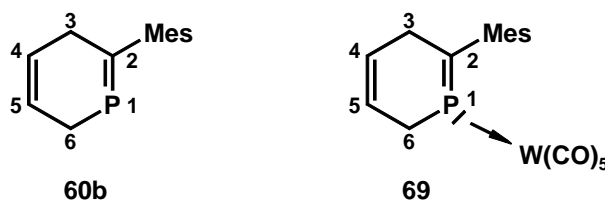
Im IR-Spektrum des Komplexes (in Diethylether) findet man neben der typischen Bande für die olefinischen H-Atome bei 3030 cm^{-1} drei CO-Schwingungen bei 2076 , 1992 und 1963 cm^{-1} , was aus gruppentheoretischen Überlegungen eine oktaedrische Anordnung der Carbonylliganden nahelegt [69].

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch macht sich die η^1 -Komplexierung des Übergangsmetalls an den Phosphor durch einen Hochfeldshift von $\Delta\delta = 45.7\text{ ppm}$ bemerkbar. Das Signal bei 170.0 zeigt zudem typische Wolframsatelliten mit einer $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstanten von 259.6 Hz .

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen werden durch die Komplexierung nur schwach beeinflusst (vergleiche *Tabelle 1*). Den deutlichsten Effekt findet man erwartungsgemäß beim

P/C-Doppelbindungskohlenstoff C2, der in Verbindung **69** bei etwas höherem Feld erscheint. Während sich bei diesem Signal bei 181.4 ($^1J_{C,P} = 47.5$ Hz) die Kopplungskonstante sogar um etwa 10 Hz vergrößert, fällt die Kopplung für C6 bei einem δ -Wert von 37.5 (9.3 Hz anstelle von 42.4 Hz) deutlich ab. Außerdem findet man für dieses Gerüstkohlenstoffatom C6 einen Tieffeldshift von 11.5 ppm (37.5 statt 26.0).

Tabelle 1: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **60b** und **69**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	60b	69
P1 ($^1J_{P,W}$)	215.7	170.0 (259.6)
C2 ($^1J_{P,C}$)	194.3 (37.2)	181.4 (47.5)
C3 ($^2J_{P,C}$)	37.1 (11.9)	31.4 (2.6)
C4 ($^3J_{P,C}$), C5 ($^2J_{P,C}$)	122.2 (3.8), 126.3 (3.8)	120.3 (8.5), 125.4 (11.9)
C6 ($^1J_{P,C}$)	26.0 (42.4)	37.5 (9.3)

Das erhaltene $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der wolframkomplexierten Verbindung **69** ist in *Abbildung 2* dargestellt.

Das 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **69** ähnelt bezüglich der Signallagen und der Komplexität der gefundenen Aufspaltungen stark dem Spektrum von **60b**. Auf eine ausführliche Diskussion soll hier mit einem Verweis auf den **Experimentellen Teil** verzichtet werden.

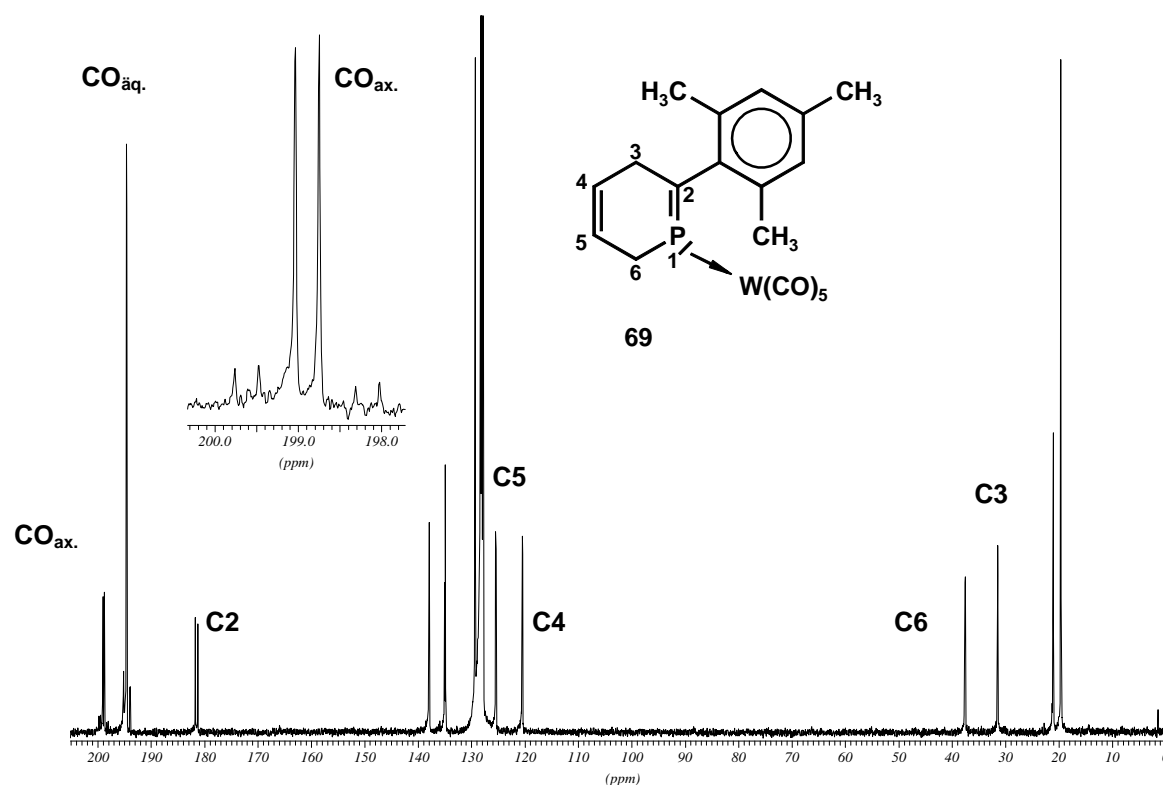


Abbildung 2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **69** (in C_6D_6)

Nachdem die Konstitution des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexes von Verbindung **60b** mit Hilfe der spektroskopischen Daten eindeutig aufgeklärt werden konnte, gelang eine Bestätigung der vorgeschlagenen Molekülstruktur (und damit auch der Konstitution des Edukts **60b**) durch Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse. Geeignete Einkristalle erhält man dabei durch langsame Kristallisation aus Pentan bei 2°C . Verbindung **69** kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (siehe *Abbildung 3*). Wichtige Strukturparameter der erhaltenen Geometrie sind in *Tabelle 2* aufgelistet.

Der RSA-Plot zeigt eindeutig die η^1 -Komplexierung des Wolframfragments an das lone pair des Phosphors. Das Wolframzentrum besitzt eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Mit 2.467 \AA findet man einen für solche Komplexe üblichen W/P-Bindungsabstand [70]. Der Organophosphorligand nimmt wie erwartet eine axiale Position am Wolframpentacarbonylfragment ein.

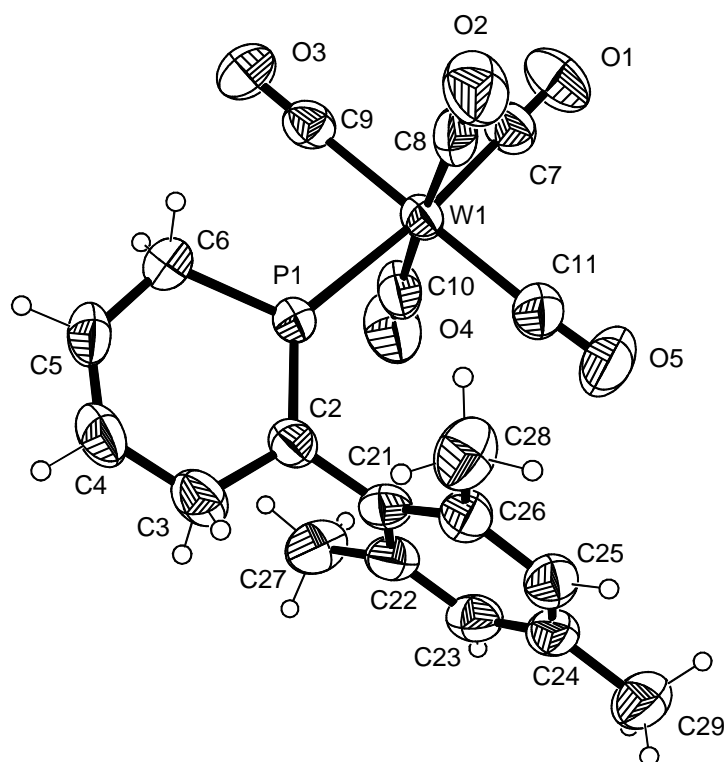


Abbildung 3: Molekülstruktur von **69** im Kristall (XP-Plot)

Mit 1,670 Å findet man einen sowohl für komplexierte als auch für nicht komplexierte Phosphaalkene erwarteten P/C-Abstand [70,71]. Dies bringt auch den geringen Effekt der Komplexierung auf die Geometrie des Cyclohexadiens zum Ausdruck. Auch die C/C-Doppelbindung zeigt eine normale Länge von 1,321 Å [72,73]. Ebenso liegt die P1/C6-Bindungslänge mit 1,826 Å in der Größenordnung einer typischen P/C-Einfachbindung.

Der Sechsring des Phosphacyclohexadiens besitzt eine planare Geometrie: Die Abweichungen von der besten Ebene betragen nur 0,005 Å. Alle Torsionswinkel liegen in einem Bereich zwischen -1.2 und 0.7° . Der Mesitylring steht senkrecht auf der durch das Cyclohexadien aufgespannten Fläche. Dies kann aus den gefundenen Torsionswinkeln abgeleitet werden (C3/C2/C21/C22 -87° , C3/C2/C21/C26 90.4° , P1/C2/C21/C22 92.5° , P1/C2/C21/C26 -89.2°).

Tabelle 2: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von **69**; Bindungslängen in [Å]; Bindungswinkel in [°]; Standardabweichungen in Klammern

Abstände					
P1/C2	1.670(6)	C6/P1	1.826(6)	W1/C8	2.027(7)
C2/C3	1.504(8)	C2/C21	1.481(8)	W1/C9	2.070(7)
C3/C4	1.483(9)	P1/W1	2.467(2)	W1/C10	2.039(7)
C4/C5	1.321(10)	W1/C7	2.042(7)	W1/C11	2.013(7)
C5/C6	1.484(9)				
Winkel					
P1/C2/C3	124.2(4)	C6/P1/C2	107.9(3)	P1/W1/C9	85.0(2)
C2/C3/C4	118.2(5)	C6/P1/W1	119.3(2)	P1/W1/C10	92.0(2)
C3/C4/C5	126.2(6)	C2/P1/W1	132.8(2)	C7/W1/C8	89.5(3)
C4/C5/C6	128.3(6)	P1/W1/C7	174.4(2)	C8/W1/C9	89.8(3)
C5/C6/P1	115.3(4)	P1/W1/C8	90.0(2)	C8/W1/C10	177.0(2)

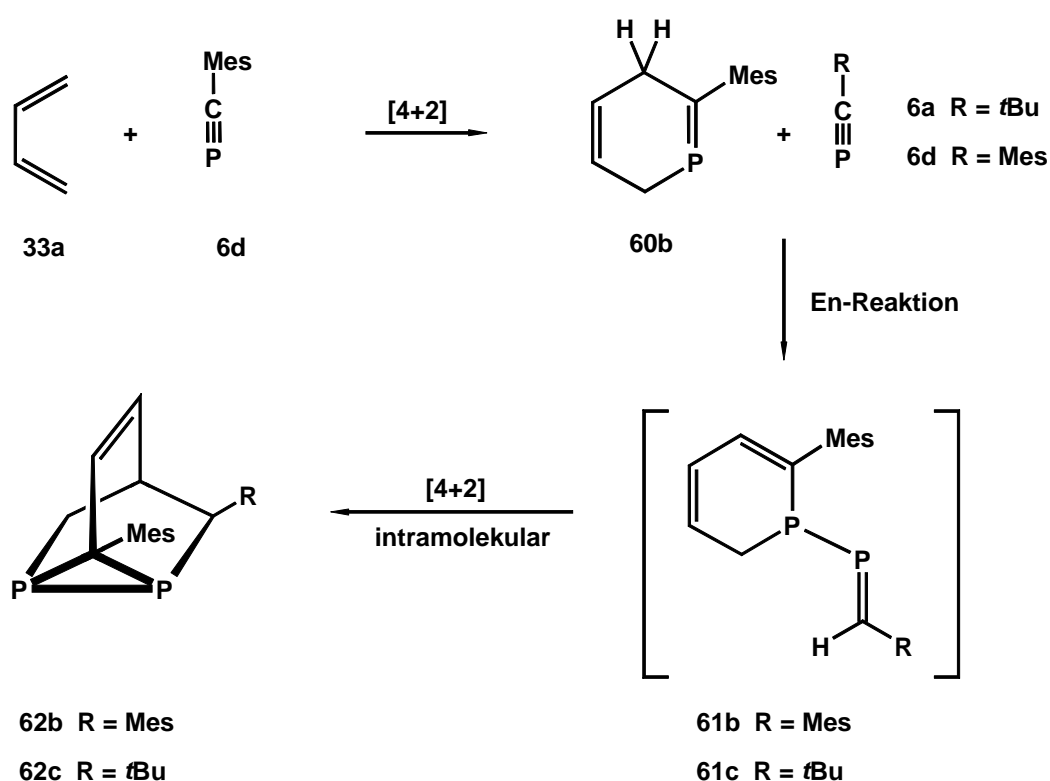
3.1.6 Folgereaktionen des Phosphacyclohexadiens **60b**

Entfernt man nach Beendigung der Reaktion das überschüssige Butadien **33a** und gibt ein weiteres Äquivalent Mesitylphosphaalkin (**6d**) hinzu, so bildet sich nach Verlängerung der Thermolysedauer (60°C) auf etwa eine Woche das zweifach mesitylsubstituierte Diphosphatricycloocten **62b**.

Die Zugabe eines Überschusses an *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) anstelle des Mesitylphosphaalkins führt bei 60°C schon innerhalb eines Tages zur Entstehung eines gemischt substituierten Tricyclooctens **62c**.

3.1.6.1 Mechanismus

Auch hier lässt sich die Tricyclenbildung analog zu der in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Reaktion formulieren. Das cyclische Phosphaalken **60b** reagiert mit einem Molekül Phosphaalkin **6a** oder **6d** in einer Phospha-En-Reaktion und anschließender intramolekularer [4+2]-Cycloaddition zum Diphosphatricycloocten.



3.1.6.2 Spektroskopie der Tricyclooctene 62b und 62c

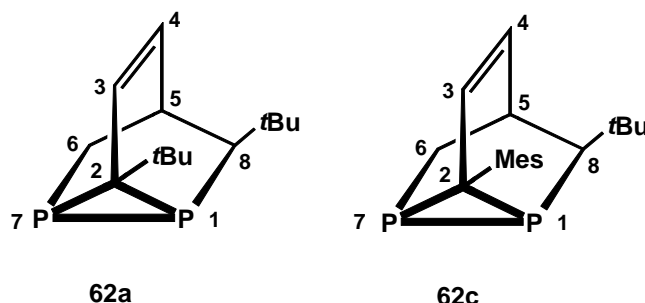
Massenspektrometrisch kann Verbindung **62b** durch ihren Molekülionenpeak bei $m/z = 378$ mit einer relativen Intensität von 43% nachgewiesen werden. Weiterhin deuten die ^{31}P -NMR-Resonanzen von **62b** bei $\delta = -168.0$ und -163.1 mit einer $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 158.3 Hz auf ein Diphosphiraninkrement hin [50,51,74,75]. Im Vergleich zum zweifach *tert*-butylsubstituierten Derivat **62a** (-210.6 und -165.6) ist eines der beiden Phosphoratom-

signale signifikant tieffeldverschoben, während das andere eine vergleichbare chemische Verschiebung aufweist.

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **62c** weist eindeutig auf die Bildung eines Tricyclooctens hin: Ein AB-Spinsystem bei hohem Feld ($\delta = -177.9$ und -172.0) mit einer $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 153.2 Hz liegt im typischen Bereich. Aus dem Massenspektrum geht die Zusammensetzung der Verbindung **62c** aus einem Äquivalent Butadien und je einem Äquivalent der beiden Phosphaalkine hervor. Der Molekülpeak mit $m/z = 316$ ist gleichzeitig auch der Basispeak. Die Abspaltung eines $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{P}$ -Fragments sowie das Auffinden eines Peaks bei 57 belegen zweifelsfrei den Einbau einer *tert*-Butylphosphaalkineinheit. In den Massenspektren beider Verbindungen **62b** und **62c** findet man Fragmente bei $m/z = 216$ für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{P}$, bei 215 für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}$, bei 162 für das MesCP-Inkrement, bei 119 für das Mesitylfragment und bei 91 für ein C_7H_7 -Fragment.

Während im zweifach *tert*-butylsubstituierten Vertreter **62a** die freie Rotation des C2-*tert*-Butylsubstituenten gewährleistet ist, ist diese beim gemischt substituierten Tricyclus **62c** mit dem sterisch sehr aufwendigen Mesitylsubstituenten in C2-Position gehindert. Im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum geben sich aufgrund der eingeschränkten Rotation nunmehr drei verschiedene Signale ($\delta = 21.5$ (s); $\delta = 22.7$, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 18.9$ Hz; $\delta = 23.6$, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 21.7$ Hz) für die Methylgruppen des Mesitylrestes zu erkennen. Die Signale der beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen weisen für $^4\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplungen sehr große Beträge auf. Sie lassen sich durch *trough space*-Kopplungen aufgrund der räumlichen Nähe dieser Substituenten zu je einem Phosphoratom erklären [76]. Auch die Anzahl der Resonanzen für die Ringkohlenstoffatome bei Werten von 130 - 140 erhöht sich auf sechs. Die Zuordnung der Signale der Gerüstkohlenstoffatome gelingt durch einen Vergleich mit dem zweifach *tert*-butylsubstituierten Derivat **62a** [50,51,52] und mit Hilfe der ermittelten P/C-Kopplungskonstanten. In der folgenden *Tabelle 3* sind die Daten des Grundgerüsts der beiden Tricyclen **62a** und **62c** zum Vergleich aufgelistet.

Tabelle 3: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **62a** und **62c**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



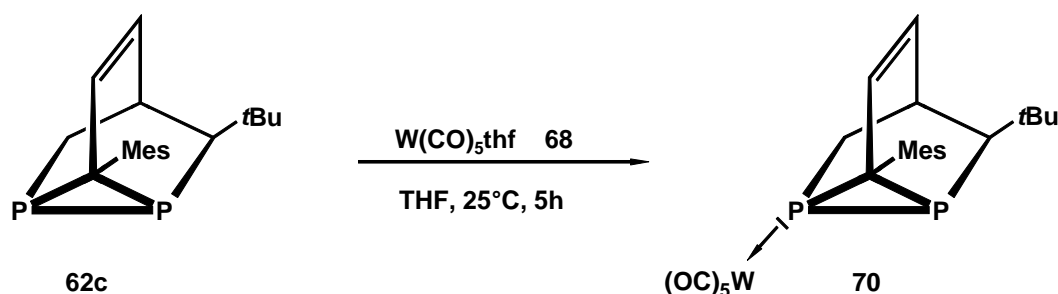
Atom	62a	62c
P1, P7 ($^1J_{P,P}$)	-194.0, -190.0 (158.7)	-177.9, -172.0 (153.2)
C2 ($^1J_{C,P}$, $^1J_{C,P}$)	43.2 (49.0, 44.9)	32.4 (46.2, 39.4)
C3, C4	124.4, 128.4	122.8, 125.6
C5 ($^2J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	32.0	30.7 (3.0, 1.0)
C6 ($^1J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	32.5 (45.0, 6.5)	32.2 (45.4)
C8 ($^1J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	59.4 (45.5, 7.5)	61.5 (51.2, 3.4)

3.1.7 Darstellung und Spektroskopie des Komplexes **70**

Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen eignen sich hervorragend als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. So ist bereits die Umsetzung von **62a** mit einer äquimolaren Menge an $Fe_2(CO)_9$ oder $W(CO)_5thf$ zu Koordinationsverbindungen bekannt [53,65]. In beiden Fällen verläuft die Reaktion regiospezifisch unter η^1 -Koordination nur des $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratoms P7 an das Übergangsmetallcarbonylfragment, wobei die tricyclische Struktur des Grundkörpers erhalten bleibt [53,65].

Ausgehend von $W(CO)_5thf$ gelingt auch die erwartete *end-on*-Koordination nur eines $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratoms des Tricyclooctens **62c**. Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur bereits innerhalb 5 Stunden unter Bildung des Komplexes **70**, der nach säulenchromatogra-

phischer Reinigung und Umkristallisation aus Pentan als blaßgelbe Kristalle in 53%iger Ausbeute erhalten wird.



Die Koordination des Diphosphatricyclooctens **62c** an das Metallfragment kann anhand der EI-massenspektrometrischen Daten als gesichert angesehen werden. So gibt der Molekülionenpeak bereits unverkennbar die Zusammensetzung des Komplexes **70** ($m/z = 640$, 4%) aus einem Teil **62c** und einem Metallfragment an.

Abbildung 4 zeigt den Bereich des Molekülionenpeaks von **70**. Man erkennt eine charakteristische Isotopenverteilung, die durch das Wolframatom hervorgerufen wird. Die Simulation des Molekülionenpeaks stimmt mit dem experimentell ermittelten Spektrum ausgezeichnet überein (der Unterschied von einer Einheit ist auf einen Kalibrierungsfehler des Spektrometers zurückzuführen). Das Massenspektrum zeigt als weiteres markantes Merkmal eine Fragmentierung des Komplexes **70** unter sukzessiver Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid [77]. Erwartungsgemäß findet man im Bereich unterhalb von $m/z = 316$ das gleiche Aufspaltungsmuster wie bei der unkomplexierten Verbindung **62c**.

Während die Koordination an nur ein Metallfragment schon eindeutig aus dem Massenspektrum hervorgeht, läßt sich die Frage nach dem Ort der Komplexierung durch die Analyse der spektroskopischen Daten von **70** beantworten.

Im IR-Spektrum der Verbindung **70** findet man im Valenzschwingungsbereich drei Banden bei $\bar{\nu} = 2075$, 1989 und 1959 cm^{-1} . Da die Zahl der Carbonylbanden im Schwingungsspektrum hauptsächlich von der lokalen Symmetrie am Zentralatom abhängt, deutet dieses Ergebnis auf eine C_{4v} -Symmetrie am Wolframatom hin [69].

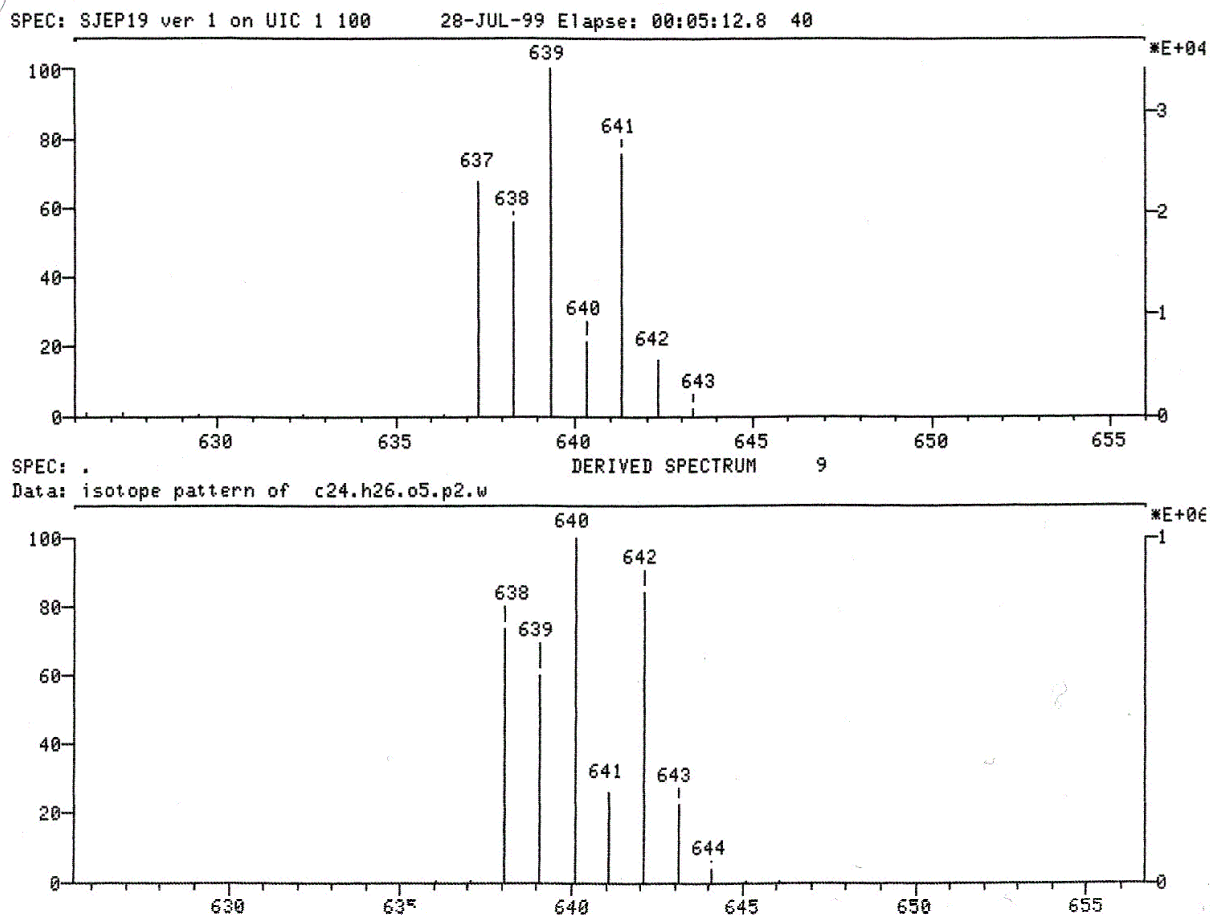


Abbildung 4: Molekülionenpeak der Verbindung **70** (70eV);
oben das gemessene, unten das berechnete Spektrum

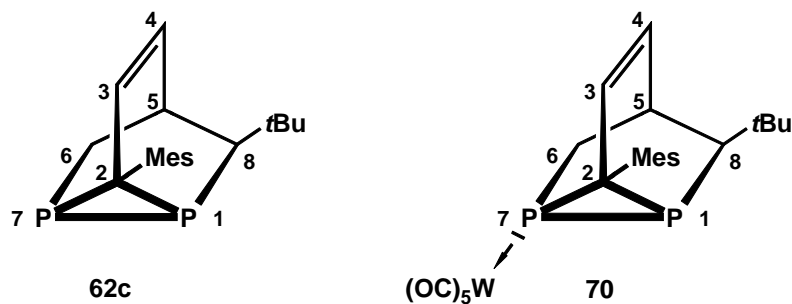
Vergleicht man die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen von **70** mit denen der unkomplexierten Verbindung **62c** (siehe *Tabelle 4*), so wird ein Tieffeldshift einer Phosphorresonanz um $\Delta\delta = 43.5$ ppm deutlich, während die Lage des zweiten Signals weitgehend unverändert bleibt. Einen Beweis für die erhalten gebliebene Diphosphiraneinheit in Verbindung **70** liefert die $^1\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen, die mit einem Wert von 150.1 Hz im erwarteten Bereich liegt [50,51,75]. Als Folge der Entschirmung durch das Metallatom läßt sich jedoch das Dublett bei tieferem Feld ($\delta = -128.5$) zweifelsfrei dem η^1 -komplexierten

Phosphoratom zuordnen. Es weist zudem die typischen Wolframsatelliten mit einer $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstanten von 245.4 Hz auf.

Für den Erhalt der Tricyclenstruktur spricht auch das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, welches im Vergleich zu **62c** keine außergewöhnlichen Verschiebungen bezüglich der Resonanzlagen zeigt (siehe *Tabelle 4*). Jedoch zieht die Komplexierung eine deutliche Reduzierung der Kopplungskonstanten zwischen den entsprechenden Kohlenstoffkernen und dem Phosphoratom P7 nach sich. So zeigt das Kohlenstoffatom C6 eine im Vergleich zum Edukt **62c** ($^1J_{C,P7} = 45.4$ Hz) signifikant kleinere Kopplungskonstante ($^1J_{C,P7} = 5.0$ Hz). Der gleiche Trend ist auch bei C2 zu erkennen (siehe *Tabelle 4*). Betrachtet man hingegen die $^1J_{C,P1}$ -Kopplung des Kohlenstoffatoms C8, so liegt diese sowohl im Edukt als auch in **70** in der gleichen Größenordnung. Die Analyse der Kopplungskonstanten liefert somit einen eindeutigen Hinweis zum Ort der Komplexierung. Die spektroskopischen Daten lassen keinen Zweifel mehr an der η^1 -Komplexierung des Phosphoratoms P7. Die Carbonylkohlenstoffatome treten bei erwartungsgemäß tiefem Feld in Resonanz. Im Einklang mit Literaturwerten [53,70,78] weist der apical gebundene CO-Ligand bei $\delta = 198.0$ mit 31.3 Hz eine deutlich größere $^2J_{C,P}$ -Kopplung auf als die äquatorial gebundenen CO-Liganden bei $\delta = 195.7$ mit 7.2 Hz. Für den Mesitylrest findet man aufgrund seiner eingeschränkten Rotation einen Datensatz von neun Signalen im dafür typischen Bereich, während für den in 8-Position sitzenden *tert*-Butylrest zwei Signale detektiert werden.

Auch das 1H -NMR-Spektrum bestätigt die Konstitution des Komplexes **70**. Neben dem Signal für die *tert*-Butylgruppe und den fünf Signalen für den Mesitylsubstituenten registriert man bei hohem Feld die drei Protonen an den Gerüstkohlenstoffatomen. So treten bei $\delta = 1.17$ und 1.38 die beiden Methylenprotonen in Resonanz. Neben der markanten $^2J_{H,H}$ -Kopplung von 13.8 Hz weist das Signal bei tieferem Feld noch weitere Aufspaltungen auf, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das Proton H8 erscheint bei $\delta = 1.44$ als stark aufgespaltenes Multiplett. Während das allylische Wasserstoffatom H5 bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.40$ erscheint, sind die Signale bei tiefem Feld den olefinischen Wasserstoffatomen H4 ($\delta = 5.20$) und H3 ($\delta = 5.70$) zuzuordnen. Die $^3J_{H,H}$ -Kopplung zwischen den beiden *cis*-ständigen Protonen zeigt einen charakteristischen Wert von 8.6 Hz.

Tabelle 4: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **62c** und **70**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	62c	70
P1 ($^1J_{P,P}$) und P7 ($^1J_{P,P}, ^1J_{P,W}$)	-177.9 (153.2) und -172.0 (153.2)	-180.9 (150.1) -128.5 (150.1, 245.4)
C2 ($^1J_{C,P1}, ^1J_{C,P7}$)	32.4 (46.2, 39.4)	32.8 (45.0, 15.3)
C3 ($^2J_{C,P}, ^2J_{C,P}$)	122.8	122.9 (5.2, 2.0)
C4	125.6	*
C5 ($^2J_{C,P}, ^2J_{C,P}$)	30.7 (3.0, 1.0)	33.5 (7.0, 3.0)
C6 ($^1J_{C,P7}, ^2J_{C,P1}$)	32.2 (45.4)	35.8 (5.0, 2.2)
C8 ($^1J_{C,P1}, ^2J_{C,P7}$)	61.5 (51.2, 3.4)	61.3 (48.6)

* keine genaue Zuordnung möglich

3.2 Reaktionsverhalten von Vinylallen gegenüber kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen

Wie bereits im Abschnitt 1.2.3.2 gezeigt, gelingt die Synthese von in 2- und 6-Position sterisch aufwendig substituierten Phosphininen durch eine Diels-Alder-Reaktion kinetisch stabilisierter Phosphaalkine mit heteroatomsubstituierten Vinylallen [52]. Ob dies auch im Fall der All-Kohlenstoffvinylallene zu beobachten ist, soll im Folgenden untersucht werden.

Da die Vinylallene die konstitutionelle Voraussetzung sowohl für [4+2]-Cycloadditionen als auch für En-Reaktionen besitzen, ist eine vielfältige Produktbildung denkbar. Die Entstehung von Phosphaalkenen durch eine En-Addition oder von Phosphanen durch eine Tandem-En-Reaktion ist ebenso in Betracht zu ziehen, wie die Reaktion zum Phosphacyclohexadien, zum Phosphinin oder zum Tricycloocten.

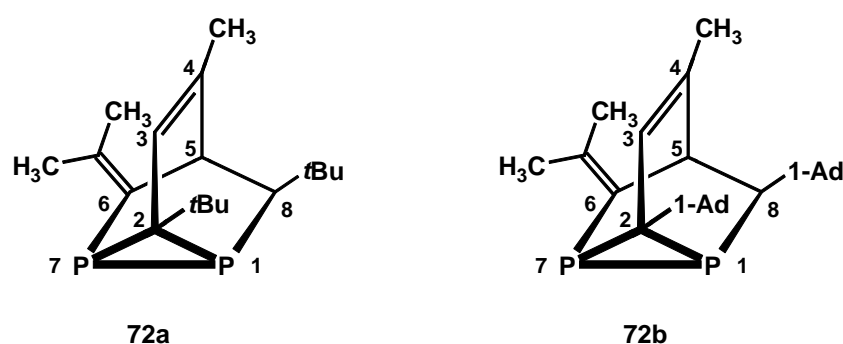
3.2.1 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien als Reaktionspartner der Phosphaalkine **6a** und **6c**

3.2.1.1 Darstellung der Tricyclen **72a** und **72b**

Durch Erhitzen einer Lösung des 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatriens (**71a**) mit einem Überschuß an *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) auf 90°C bzw. mit 1-Adamantylphosphaalkin (**6c**) auf 110°C gelingt eine vollständige Umsetzung des Vinylallens zu den Diphosphatrimicyclooctenen **72a,b**. Die sich an die regiospezifisch verlaufende Diels-Alder-Reaktion anschließende Sequenz aus Phospha-En- und intramolekularer Diels-Alder-Reaktion ist gegenüber den anderen denkbaren Reaktionsmöglichkeiten energetisch begünstigt. Zwischenstufen der Reaktion können nicht beobachtet werden.

Kohlenstoffatom C5 relaxiert bei 42.4 und wird ebenfalls durch zwei kleine $^2J_{C,P}$ -Kopplungen zum Doppeldublett aufgespalten ($^2J_{C,P} = 2.8$ Hz, $^2J_{C,P} = 2.0$ Hz). Für Verbindung **72b** findet man ähnliche Verschiebungen und Aufspaltungsmuster. Sie können der *Tabelle 5* entnommen werden.

Tabelle 5: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **72a** und **72b**; δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	72a	72b
P1, P7 ($^1J_{P,P}$)	-198.8, -173.7 (148.3)	-206.3, -180.9 (148.8)
C2 ($^1J_{C,P}, ^1J_{C,P}$)	47.3 (50.0, 42.8)	48.7 (49.8, 42.6)
C3 ($^2J_{C,P}, ^2J_{C,P}$)	122.5 (1.6, 1.6)	121.4 (1.6, 1.6)
C4 ($^3J_{C,P}$)	129.6 (2.0)	129.6 (2.4)
C5 ($^2J_{C,P}, ^2J_{C,P}$)	42.4 (2.8, 2.0)	40.9 (2.0, 2.0)
C6 ($^1J_{C,P}, ^2J_{C,P}$)	140.7 (43.4, 1.6)	140.4 (44.6)
C8 ($^1J_{C,P}, ^2J_{C,P}$)	55.5 (43.2, 3.8)	56.6 (43.8, 3.6)

Die beiden Methylgruppen des *iso*-Propylidenrestes in Position 6 treten für **72a** als auch für **72b** bei δ -Werten von 22.3 und 25.4 in Resonanz. Beide Signale unterscheiden sich jedoch eindeutig in den Beträgen ihrer $^3J_{C,P}$ -Kopplungskonstanten. So findet man für die zum Phosphoratom P7 *cis*-ständigen Methylgruppen größere Kopplungen (**72a**: 29.7 Hz, **72b**: 30.1 Hz),

während die Kopplungen der Signale der *trans*-ständigen Substituenten wesentlich kleiner sind (**72a**: 4.8 Hz, **72b**: 4.4 Hz) [79].

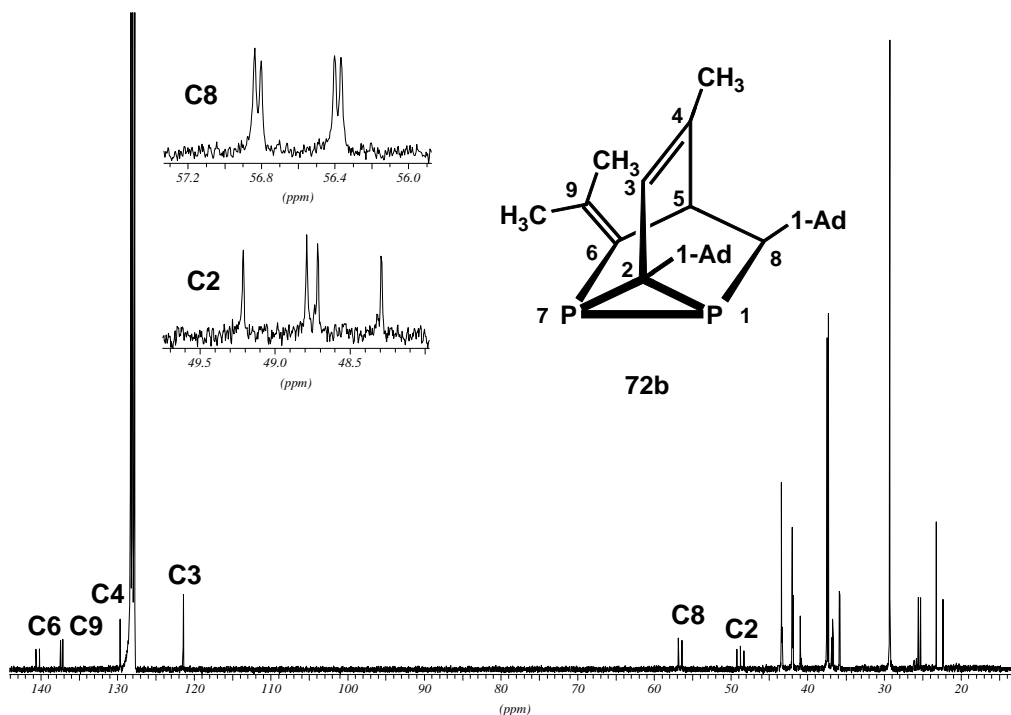
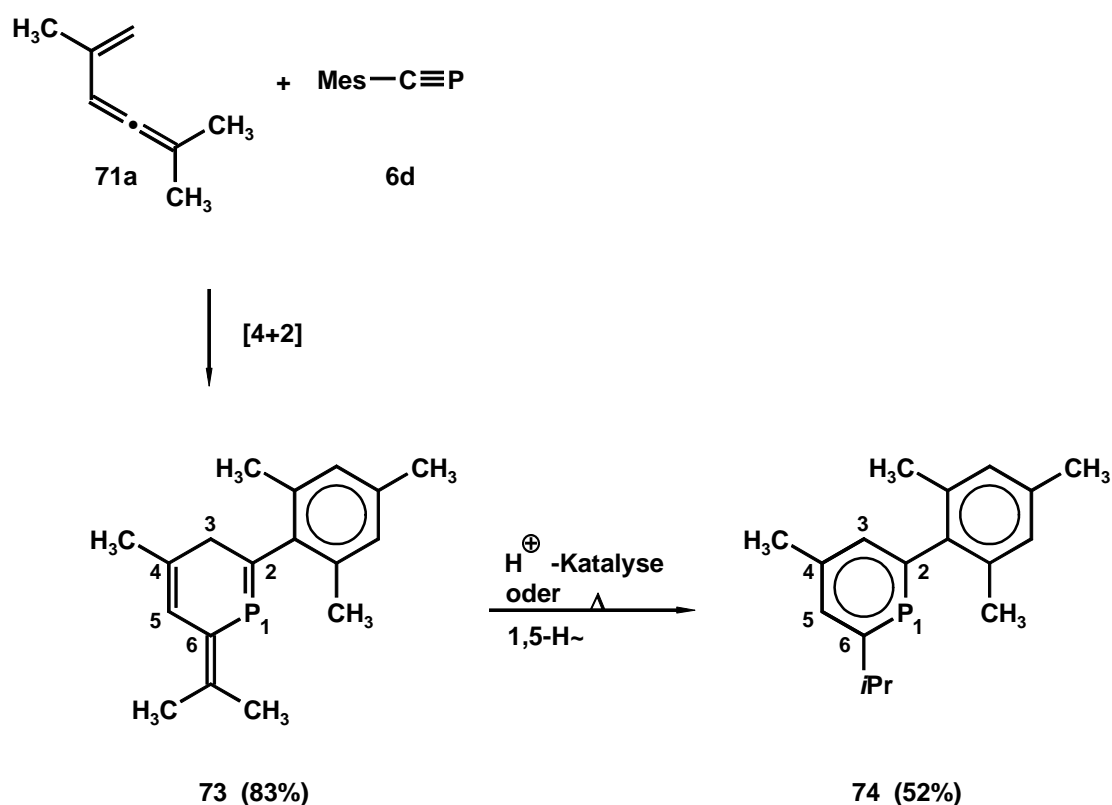


Abbildung 5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **72b** (in C_6D_6)

In den Protonenspektren der Verbindungen **72a** und **72b** findet man für die Protonen der Gerüstkohlenstoffatome drei charakteristische Signalgruppen. Das olefinische Wasserstoffatom absorbiert bei $\delta = 5.95$ für **72a** und $\delta = 6.05$ für **72b**. Während H5 als extrem aufgespaltenes Multipllett bei $\delta = 3.55$ für **72a** und $\delta = 3.68$ für **72b** erscheint, findet man für **72a** H8 als Pseudotriplett bei $\delta = 1.34$ mit einer Kopplung von 3.3 Hz. H8 von Verbindung **72b** tritt bei $\delta = 1.28$ ebenfalls als Pseudotriplett ($J = 3.2$ Hz) in Resonanz.

3.2.2 Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien mit Mesitylphosphaalkin und Spektroskopie der Produkte

Bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Kontrolle des Reaktionsgemisches aus Vinylallen **71a** und Phosphaalkin **6d** findet man ein Signal bei $\delta = 194.1$, welches auf die Bildung einer Verbindung mit einer P/C-Doppelbindung hinweist. Die für ein Tricycloocten typischen Hochfeldresonanzen können nicht gefunden werden. Nach einer Reaktionsdauer von 1d bei 60°C entfernt man die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung und das Produkt gibt sich in den Spektren als Phosphacyclohexadien **73** zu erkennen. Versuche zur Aufreinigung des regiospezifisch gebildeten Cyclus mißlingen. Bei der Destillation oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel lagert sich **73** in das Phosphinin **74** um. Diese Produktbildung kann auch durch Verlängerung der Thermolysedauer auf 2d erreicht werden.



Während man aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum nach eintägiger Reaktionsdauer lediglich das Vorhandensein einer P/C-Doppelbindung ableiten kann, findet man im Protonenspektrum eindeutige Hinweise auf die Bildung des Primäraddukts **73**. Neben den fünf verschiedenen Signalen für die Methylsubstituenten beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 2.99$ mit einer $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplung von 15.7 Hz. Die Integration des Peaks weist dem Signal eindeutig zwei Protonen und somit eine Methylenheit zu, die im Phosphinin **74** jedoch nicht vorhanden ist. Außerdem erscheint neben dem Signal der *meta*-ständigen Protonen des Mesitylrestes noch ein weiteres Signal in diesem Bereich, welches einem einzelnen Proton, dem olefinischen Wasserstoff H5 des Cyclohexadiens **73** entspricht.

Auch das protonenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die Annahme: Das bei 42.7 gefundene Signal mit einer $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten von 12.1 Hz kann mit Hilfe eines DEPT-Experiments eindeutig einem Methylenkohlenstoff zugeordnet werden. Ferner findet man, daß nur zwei der neun magnetisch unterschiedlichen olefinischen Kohlenstoffatome protonensubstituiert sind: Zum einen die *meta*-Kohlenstoffe des Mesitylrestes, zum anderen C5. Auch ist nur ein olefinisches C-Atom durch die Nachbarschaft des Phosphors zu sehr tiefem Feld verschoben: C2 tritt bei $\delta = 185.7$ mit einer $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 30.9 Hz in Resonanz, während man im Fall des Phosphinins zwei C-Atome bei solch tiefen Werten erwarten würde.

Beim Erwärmen des Produkts **73** auf 60°C findet man nach einem Tag ein weiteres Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum. Zugunsten dieses Peaks verschwindet der des Phosphacyclohexadiens **73** zunehmend, bis nur noch das neue Singulett bei $\delta = 185.0$ übrig bleibt. Obwohl hier wiederum eine P/C-Doppelbindungseinheit im Molekül als wahrscheinlich gilt, fallen beim Betrachten des Protonenspektrums doch deutliche Änderungen im Signalsatz auf: Zwar werden immer noch fünf verschiedene Resonanzen der Methylgruppen gefunden, doch das Signal der Methylenheit taucht nicht mehr auf. Eine Umlagerung zum Phosphinin **74** ist erfolgt. Ein dublettiertes Heptett gibt sich bei $\delta = 3.22$ zu erkennen. Die Integration des Signals deutet auf ein einzelnes Proton hin. Es stammt von der neu gebildeten *iso*-Propylgruppe. Zwei Dubletts bei 7.16 und 7.37 werden nun ebenfalls detektiert. Sie können jeweils einem olefinischen Wasserstoff des Phosphinins zugeordnet werden (H3 und H5).

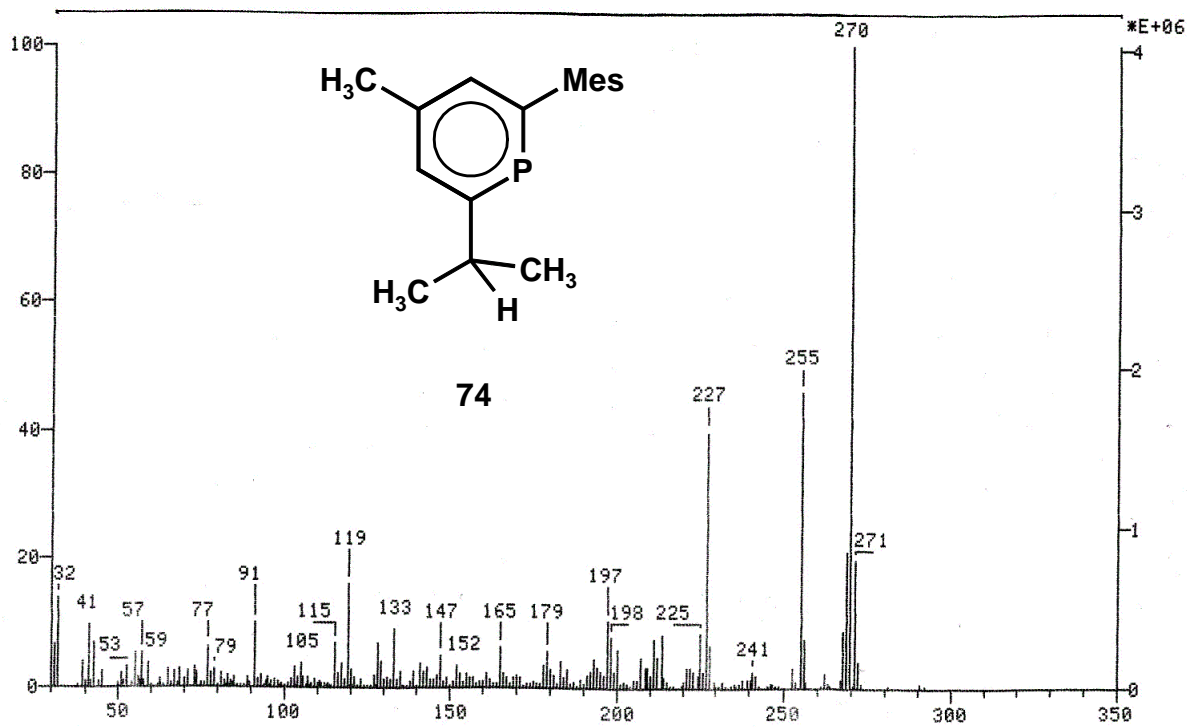
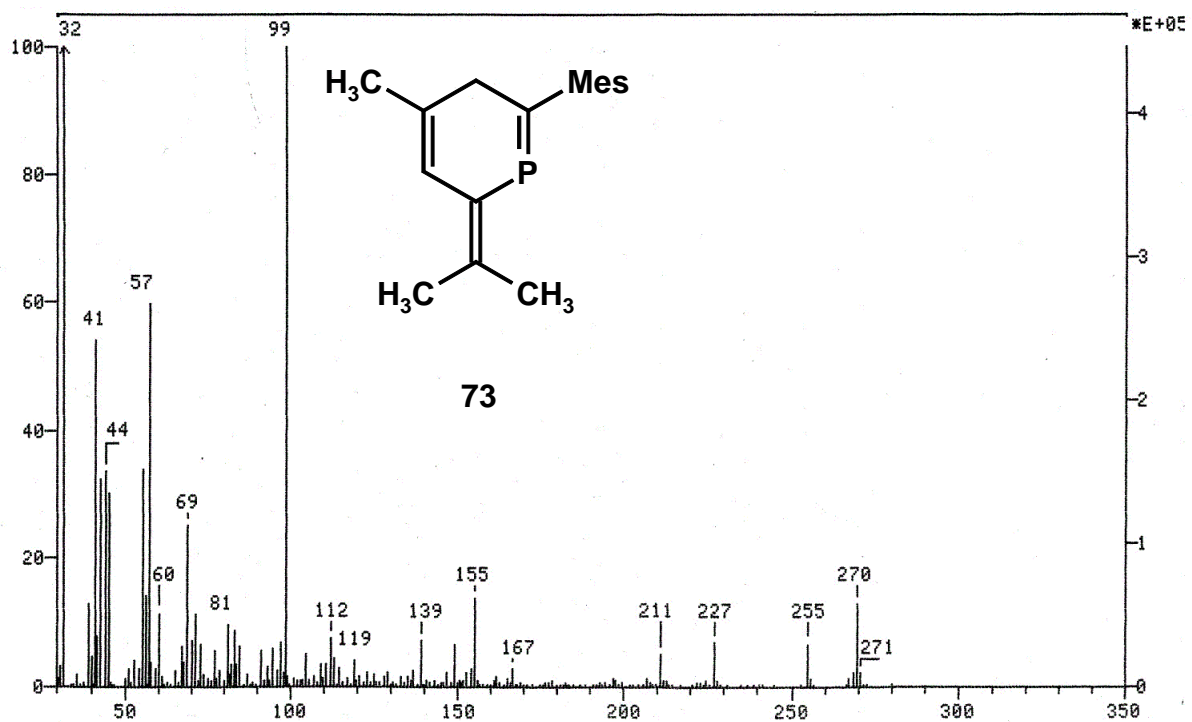


Abbildung 6: Vergleich der EI-Massenspektren von **73** und **74**

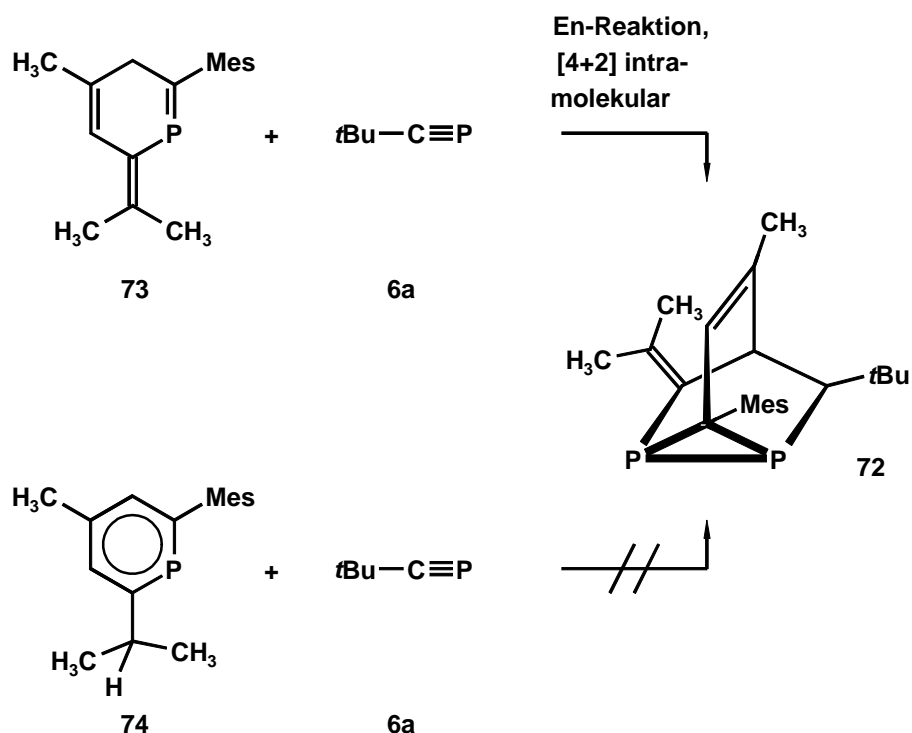
Ein Vergleich der Massenspektren (70eV) des Phosphacyclohexa-1,4-diens **73** und des daraus entstandenen Phosphinins **74** zeigt, daß beide Verbindungen ein ähnliches Fragmentierungsmuster besitzen. So können die Peaks bei $m/z = 270$ (Molekülionenpeak), 255, 227, 57 und 43 in beiden Spektren detektiert werden. Jedoch beobachtet man auch Unterschiede: Im Spektrum des Phosphacyclohexadiens **73** tritt bei $m/z = 99$ mit einer relativen Intensität von 86% das Fragment C_5H_8P auf, das im Spektrum von **74** nur mit geringer Intensität erscheint. Dahingegen bildet das Mesitylfragment im Spektrum von **74** den Basispeak, für Verbindung **73** erscheint es lediglich mit einer relativen Intensität von 4% (siehe *Abbildung 6*).

3.2.3 Umsetzung des Phosphacyclohexadiens **73** mit *tert*-Butylphosphaalkin

3.2.3.1 Darstellung des gemischt substituierten Tricyclooctens **72c**

Entfernt man nach Beendigung der Synthese des Phosphacyclohexadiens **73** das überschüssige Vinylallen **71a** im Vakuum und gibt einen Überschuß an 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (**6a**) zu, so erhält man nach einer zweitägigen Reaktion bei 60°C das gemischt substituierte Tricycloocten **72c**. Analog zur Umsetzung der in 4- und 6-Position unsubstituierten Verbindung **60b** mit **6a** erfolgen eine Phospha-En-Addition und eine sich daran anschließende intramolekulare [4+2]-Cycloaddition.

Ausgehend vom Phosphinin **74** gelingt die Darstellung des gemischt substituierten Tricyclooctens durch Zugabe von *tert*-Butylphosphaalkin auch unter sehr drastischen Bedingungen nicht (150°C, 5 bar Argonüberdruck). Offensichtlich ist das Proton der *iso*-Propylgruppe sterisch zu sehr abgeschirmt, um eine Phospha-En-Reaktion mit einem weiteren Molekül *tert*-Butylphosphaalkin unter Ausbildung des Tricyclus **72** einzugehen. Im Falle von kleineren Substituenten (Me, Et) in direkter Nachbarschaft zum Phosphoratom sind solche Reaktionen jedoch durchaus bekannt [46,66].

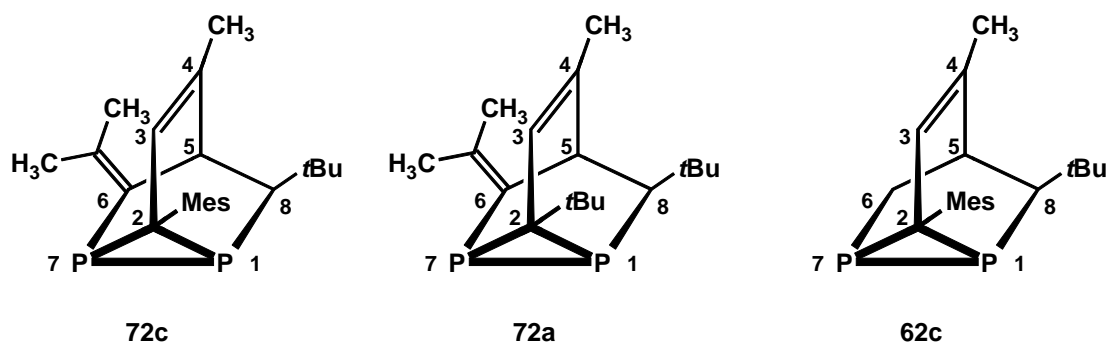


3.2.3.2 Spektroskopie des gemischt substituierten Tricyclooctens 72c

Wie schon für die zuvor beschriebenen Tricyclooctene detektiert man auch für **72c** ein AB-Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum. Die beiden Dubletts treten wiederum bei hohem und damit für Diphosphiraninkremente typischem Feld ($\delta = -182.5$ und -160.6 , $^1J_{\text{P,P}} = 147.7$ Hz) auf.

Auch dem protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum kann die tricyclische Struktur entnommen werden: So gleichen die Resonanzen der Gerüstkohlenstoffatome von **72c** denen von **62c** oder **72a** (siehe *Tabelle 6*). Auch der Vergleich der übrigen Signale zeigt keine außergewöhnliche Verschiebung bezüglich der Resonanzlagen und die Größe der Kopplungskonstanten variiert kaum. Ebenso wie bei Verbindung **62c** findet man für den Mesitylsubstituenten in 2-Position einen Datensatz, der neun Signale umfaßt. Dies kann auf die gehinderte Rotation des sterisch aufwendigen Restes zurückgeführt werden. Alle Peaks liegen im erwarteten Bereich.

Tabelle 6: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **72c**, **72a** und **62c**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	72c	72a	62c
P1, P7 ($^1J_{P,P}$)	-182.5, -160.6 (147.7)	-198.8, -173.7 (148.3)	-177.9, -172.0 (153.2)
C2 ($^1J_{C,P}$, $^1J_{C,P}$)	37.2 (47.2, 36.7)	47.3 (50.0, 42.8)	32.4 (46.2, 39.4)
C3 ($^2J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	124.8 (1.4)	122.5 (1.6, 1.6)	122.8
C4 ($^3J_{C,P}$)	129.6 (2.6)	129.6 (2.0)	125.6
C5 ($^2J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	41.4 (2.7, 2.1)	42.4 (2.8, 2.0)	30.7 (3.0, 1.0)
C6 ($^1J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	140.4 (47.8)	140.7 (43.4, 1.6)	32.6 (45.4)
C8 ($^1J_{C,P}$, $^2J_{C,P}$)	58.9 (46.6, 2.2)	55.5 (43.2, 3.8)	61.5 (51.2, 3.4)

Die am Kohlenstoffgerüst befindlichen Protonen detektiert man im 1H -NMR-Spektrum wiederum bei typischen Werten. So tritt H8 als Multipllett bei 1.49 in Resonanz, H5 entspricht ein Multipllett bei $\delta = 3.63$ und H3 gibt sich als Singulett mit einem δ -Wert von 5.60 zu erkennen. Bei beiden Multipletts können die Kopplungskonstanten aufgrund der starken Aufspaltung nicht bestimmt werden. Für den Mesitylrest findet man im Protonenspektrum wegen der gehemmten Rotation fünf verschiedene Resonanzen, während für den *tert*-Butylrest lediglich ein Singulett bei $\delta = 1.07$ erscheint.

3.2.4.1 Mechanismus der Reaktion

In einem primären [4+2]-Cycloadditionsschritt wird das Phosphacyclohexadien **75a** gebildet, welches in der Reaktionslösung nicht nachgewiesen werden kann, sondern sofort weiterreagiert. Neben der sich anschließenden Phospha-En-Reaktion mit einem weiteren Äquivalent **6a** und einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion, die zum Tricycloocten **76a** führt, findet nun auch eine zweite [4+2]-Cycloaddition eines weiteren Äquivalents Vinylallen **71b** an die cyclische Phosphaalkeneinheit unter Bildung der Verbindung **77** statt.

3.2.4.2 Spektroskopie der Produkte

Die Spektroskopie des Tricyclus **76a** geht konform mit den für **72a** (siehe Kapitel 3.2.1.1) bereits diskutierten Werten. Aus diesem Grund wird auf die ausführliche Erörterung der Daten verzichtet und auf den **Experimentellen Teil** (Kapitel 5.5.1) verwiesen.

Erste Hinweise auf die Entstehung des Bicyclus **77** liefert das Massenspektrum. Der Molekülpeak bei $m/z = 440$ deutet auf eine Zusammensetzung aus einem Äquivalent Phosphaalkin und zwei Äquivalenten Vinylallen **71b** hin.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt eine Resonanz bei -53.7 im typischen Bereich für $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphate auf. Eine P/C-Doppelbindung kann ausgeschlossen werden.

Das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum weist nur drei verschiedene Signale für Methylgruppen auf. Dies setzt eine Symmetrie des Produkts voraus. Die beiden zum Phosphoratom *trans*-ständigen Methylgruppen der C/C-Doppelbindung treten bei 21.7 mit einer Kopplungskonstanten von 4.4 Hz in Resonanz. Das Signal bei $\delta = 23.7$ kann aufgrund der großen Kopplung von 25.3 Hz den beiden *cis*-ständigen Methylgruppen zugeordnet werden [79]. Neben den beiden dublettierten Signalen für die *tert*-Butylgruppe bei 49.5 ($^2J_{\text{C,P}} = 13.7$ Hz) und 26.9 ($^3J_{\text{C,P}} = 11.7$ Hz) findet man ein Dublett für den quartären Kohlenstoff C9a bei einem δ -Wert von 38.7 und ein Signal für die beiden Methylenkohlenstoffe C1 und C9 bei 35.6 . Bei tiefem Feld werden acht Signale detektiert: Zum einen die vier Singulets der beiden Phenylsubstituenten ($\delta = 126.3, 126.6, 128.3, 144.1$), zum anderen drei Resonanzen für quartäre

olefinische Kohlenstoffatome und eine für die protonensubstituierten olefinischen Kohlenstoffatome C3 und C7 ($\delta = 127.2$). Die Zuordnung der verschiedenen Resonanzen gelingt mit Hilfe eines DEPT-Experiments.

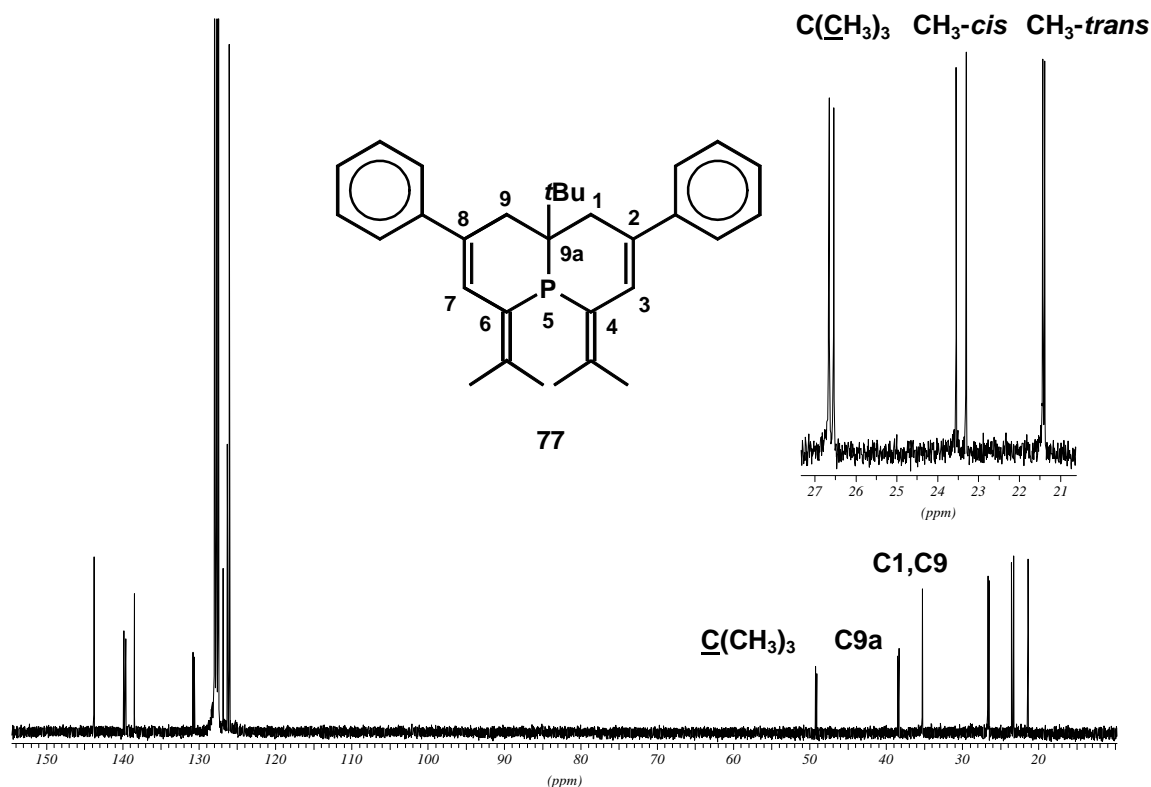


Abbildung 7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Tetrahydrophosphinolizins **77** (in C_6D_6)

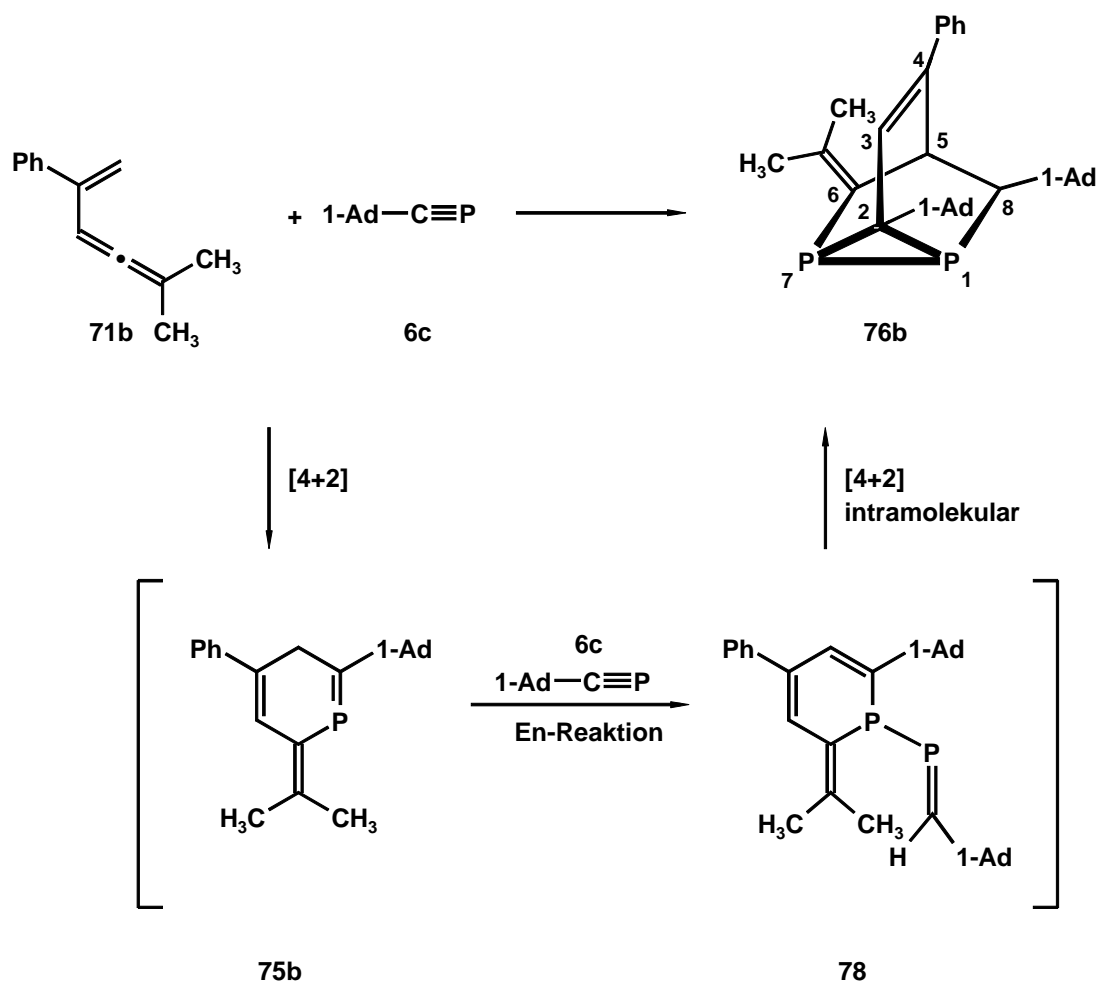
Das Protonenspektrum bestätigt ebenfalls die vorgeschlagene Struktur der Verbindung **77**. Neben den Signalen für die beiden Phenylringe (7.02 - 7.16) treten bei $\delta = 6.84$ die beiden olefinischen Protonen H3 und H7 als Dublett mit einer $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstanten von 3.7 Hz in Resonanz. Bei hohem Feld findet man ein Singulett für die drei Methylgruppen des *tert*-Butylsubstituenten und zwei Singulets für die vier übrigen Methylgruppen, von denen je zwei magnetisch äquivalent sind. Die beiden Methylengruppen werden bei $\delta = 2.54$ als Dublett mit einer $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstanten von 8.6 Hz gefunden.

3.2.5 Umsetzung von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit 1-Adamantylphosphaalkin

Nachdem bei der Reaktion von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien (**71b**) mit dem *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) überraschenderweise noch ein zweites Produkt gefunden wurde, stellt sich die Frage, ob eine analoge Verbindung auch bei Verwendung des sterisch anspruchsvollen 1-Adamantylphosphaalkins (**6c**) entsteht.

3.2.5.1 Synthese des Tricyclooctens **76b**

Die Thermolyse der beiden Reaktanden bei 110°C führt unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktionspartner nur zu einem Produkt, dem zweifach adamantylsubstituierten Tricycloocten **76b**.



Der sterisch aufwendige Adamantylrest der P/C-Doppelbindung des Primärprodukts **75b** verhindert vermutlich eine optimale Annäherung eines weiteren Moleküls Vinylallen **71b** und damit eine Tandem-Diels-Alder-Reaktion. Dahingegen gelingt die En-Reaktion eines zweiten Äquivalents 1-Adamantylphosphaalkin an das En **75b**. Die für die Bildung des Tricyclooctens postulierten Zwischenstufen können in der Reaktionslösung wiederum nicht nachgewiesen werden.

3.2.5.2 Spektroskopie des Tricyclooctens **76b**

Erste Hinweise auf die molekulare Struktur des Produkts liefert wiederum das Massenspektrum. Schon am Molekülionenpeak bei $m/z = 526$ erkennt man die Zusammensetzung von **76b** aus einem Molekül Vinylallen und zwei Molekülen 1-Adamantylphosphaalkin. Auch die Elementaranalyse bestätigt das vermutete Produkt.

In Analogie zur Umsetzung mit *tert*-Butylphosphaalkin kann auch anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums auf die Bildung des Tricyclus **76b** geschlossen werden: Die beiden Dubletts bei $\delta = -195.4$ und -181.7 mit einer $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 156.0 Hz bilden das AB-Spinsystem der beiden benachbarten Phosphoratome des Dreirings.

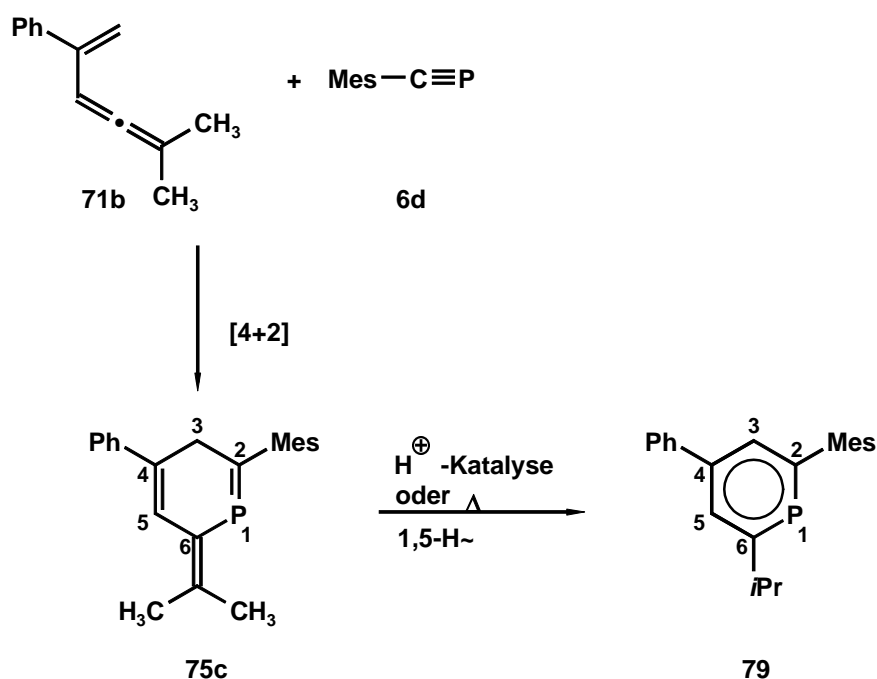
Im protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die Kohlenstoffatome in den dafür erwarteten Bereichen. So findet man neben den vier Singulets des Phenylrings ($\delta = 125.8$, 126.5, 128.9 und 141.4) weitere vier Resonanzen im olefinischen Bereich: Zwei Dubletts für die Kohlenstoffatome der exocyclischen Doppelbindung erscheinen bei $\delta = 137.6$ ($^2J_{\text{C,P}} = 28.0$ Hz) für $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ und 139.9 ($^1J_{\text{C,P}} = 44.2$ Hz) für C6. Zwei weitere Resonanzen für C3 und C4 können bei δ -Werten von 125.4 bzw. 132.7 (pt, $^3J_{\text{C,P}} = 1.9$ Hz) detektiert werden. Auch die übrigen Signale besitzen charakteristische Resonanzlagen (siehe Kapitel 5.5.2) und ein Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Parametern der Verbindungen **76a**, **72a** und **72b** zeigt gute Übereinstimmungen.

Auch das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **76b** bestätigt die Konstitution des Tricyclooctens. Die Protonen der Gerüstkohlenstoffatome können eindeutig lokalisiert werden (H8: 1.43, H5: 4.46, H3: 6.87). Eine vollständige Aufklärung der Spinsysteme ist jedoch nicht

möglich. Die beiden Adamantylsubstituenten treten als breite Multipletts von $\delta = 1.50 - 1.65$ und $\delta = 1.83 - 1.98$ in Resonanz, während die Methylgruppen als Singulets erscheinen. Für den Phenylring findet man zwei Pseudotriplets und ein Dublett. Alle drei Signale weisen eine $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 7.8 Hz auf und können aufgrund der Integration und den Multiplizitäten eindeutig den einzelnen Protonengruppen zugeordnet werden.

3.2.6 Umsetzung von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit Mesitylphosphaalkin

Ebenso wie die Umsetzung des Vinylallens **71a** mit Mesitylphosphaalkin (**6d**) führt auch die Zugabe des 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatriens (**71b**) zu diesem Phosphaalkin zunächst zum Phosphacyclohexadien **75c**. Eine Weiterreaktion zum Phosphinin **79** beginnt im Gegensatz zur Umsetzung mit **71a** schon bevor beide Edukte gänzlich zum Phosphacyclohexadien **75c** abreagiert haben. **75c** kann nicht aufgereinigt werden. Beim Versuch der Aufarbeitung durch Kugelrohrdestillation oder durch Säulenchromatographie erhält man nach einer raschen 1,5-Wasserstoffwanderung nur das Phosphinin **79**. Erhitzen des Reaktionsgemisches (2d, 55°C) liefert direkt das Phosphinin **79** in 57%iger Ausbeute als blaßgelbes Öl.



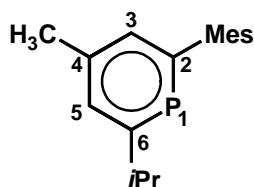
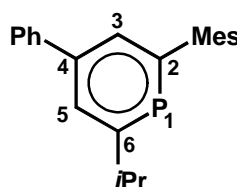
Schon anhand der ^{31}P -NMR-Spektren, die im Verlauf der Reaktion aufgenommen wurden, läßt sich der zuvor beschriebene Reaktionsverlauf nachvollziehen: Zunächst taucht ein Signal bei einem δ -Wert von 192.1 auf, dieses wächst stark an, während das Singulett des Mesitylphosphaalkins an Intensität verliert. Nach einiger Zeit beobachtet man die Entwicklung eines weiteren Signals bei $\delta = 193.4$ noch ehe das Signal des Edukts **6d** verschwunden ist. Bei weiterer Thermolyse verliert der Peak bei 192.1 zugunsten dieses Signals an Intensität. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Tagen bleibt letztlich nur noch das Singulett für das Phosphinin **79** bei $\delta = 193.4$ zurück.

Im Folgenden sollen die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **79** diskutiert und mit denen des strukturverwandten Phosphinins **74** verglichen werden. Die Zuordnung der Signale im protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum gelingt mit Hilfe der detektierten Kopplungskonstanten sowie mit einem Vergleich der Resonanzen mit denen der Verbindung **74** (siehe *Tabelle 7*). Die Daten stimmen gut überein. Auffällig, jedoch für diese Verbindungen durchaus charakteristisch, ist, daß der Betrag der $^3\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplung zu C4 größer als der der $^2\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplung zu C3 bzw. C5 ist.

Aus den spektroskopischen Daten läßt sich auch die regiospezifische Bildung von **74** und **79** ableiten. Beide dem Phosphoratom direkt benachbarten Kohlenstoffatome tragen keine Protonen, was eindeutig aus den DEPT-Spektren hervorgeht.

Das Protonenspektrum von **79** zeigt keine Besonderheiten. Die aromatischen Protonen des Phenylrings treten im typischen Bereich von 7.14 - 7.44 in Resonanz. Für die aromatischen Protonen des Phosphinins detektiert man zwei Dubletts bei $\delta = 7.70$ und $\delta = 7.89$ mit einer $^3\text{J}_{\text{H,P}}$ -Kopplung von jeweils 6.6 Hz. Auch die Resonanzen der beiden verbleibenden Substituenten stimmen gut mit denen für **74** überein. So findet man auch hier ein dublettiertes Heptett für das einzelne Proton des *iso*-Propylrestes. Es besitzt einerseits eine $^3\text{J}_{\text{H,P}}$ -Kopplung von 11.6 Hz, zum anderen aber auch eine $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ -Kopplung von 7.0 Hz, die durch die Nachbarschaft der beiden Methylgruppen hervorgerufen wird.

Tabelle 7: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **74** und **79**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6

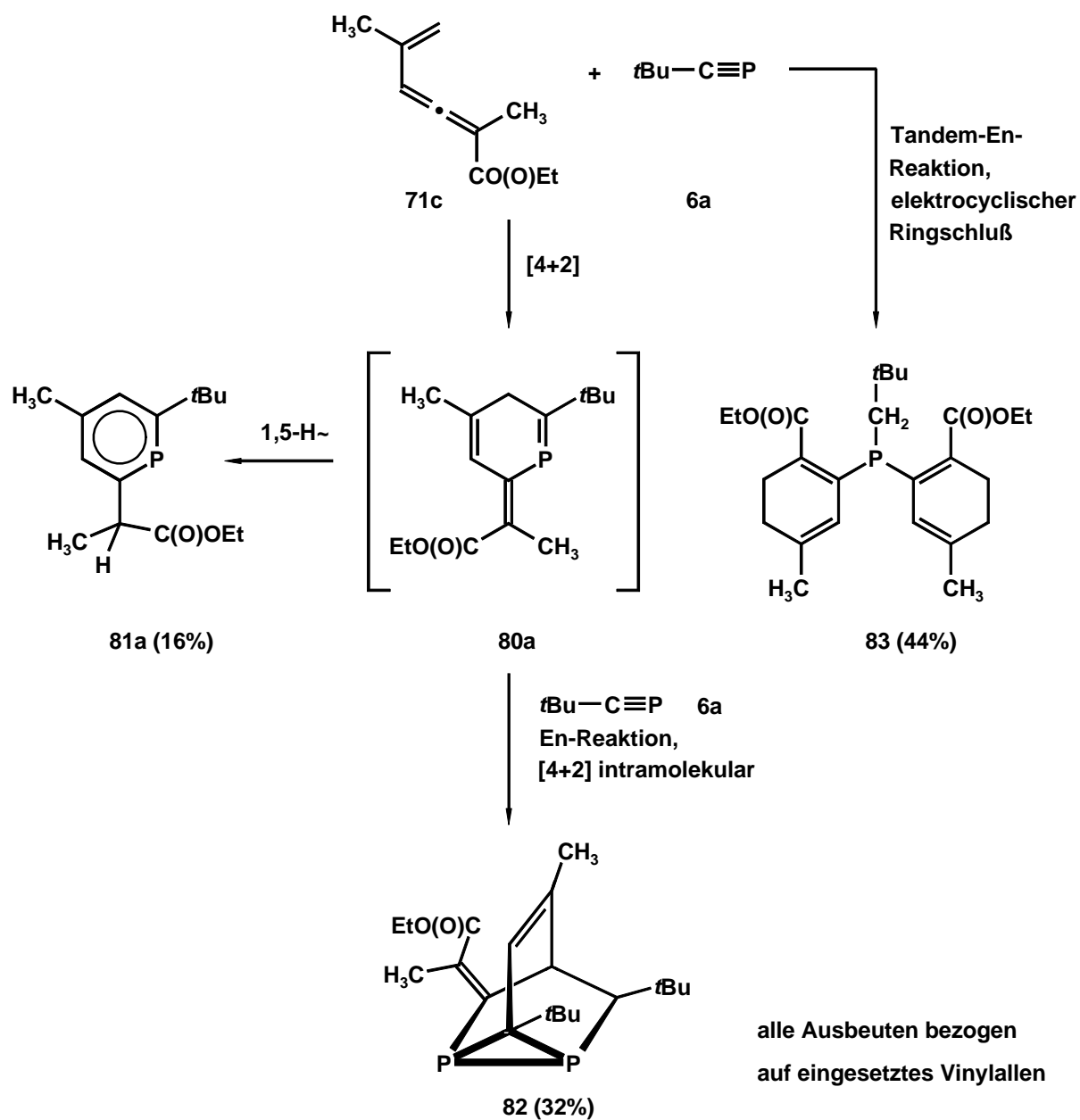
**74****79**

Atom	74	79
C3 ($^2J_{C,P}$), C5 ($^2J_{C,P}$)	131.9 (12.8), 134.7 (11.4)	130.1 (12.5), 133.1 (11.2)
C4 ($^3J_{C,P}$)	140.4 (14.6)	143.8 (14.9)
C2 ($^1J_{C,P}$), C6 ($^1J_{C,P}$)	172.6 (51.3), 183.2 (57.2)	172.9 (51.8), 183.6 (57.4)

3.2.7 Umsetzung von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat mit *tert*-Butylphosphaalkin

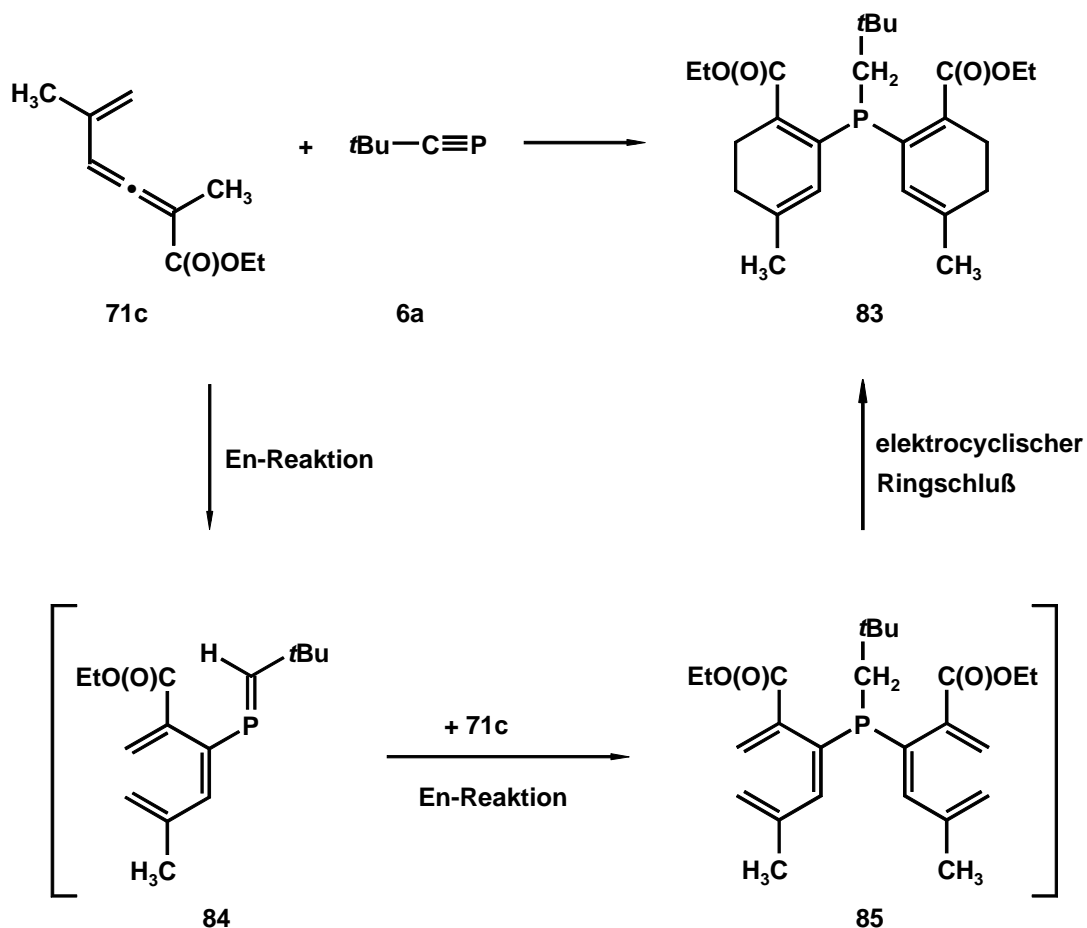
3.2.7.1 Mechanismus der Reaktion

Das Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat (**71c**) reagiert mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) analog zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen im Kapitel 1.2.3.2 zum Phosphinin **81a**. Daneben werden zwei weitere Verbindungen, das Tricycloocten **82** und das Phosphan **83**, erhalten.

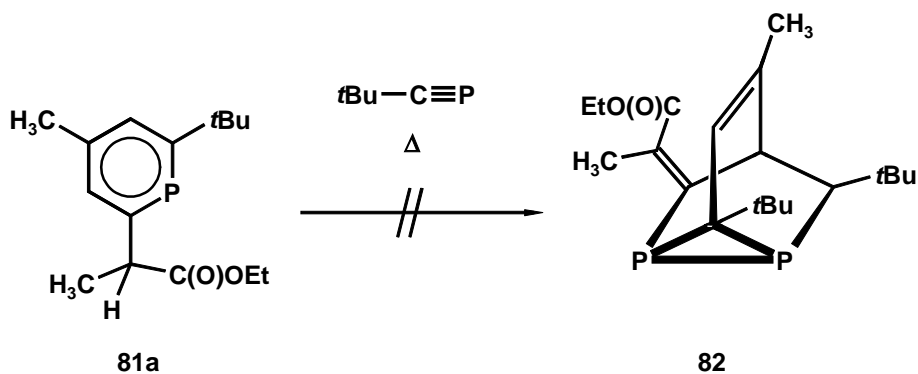


Mechanistisch betrachtet erfolgt zunächst eine [4+2]-Cycloaddition des Vinylallens an das Phosphaalkin unter Ausbildung des Phosphacyclohexadiens **80a**. Eine anschließende 1,5-Wasserstoffverschiebung liefert dann das Phosphinin **81a**. Stattdessen kann **80a** aber auch eine Folgereaktion mit einem zweiten Äquivalent Phosphaalkin unter Ausbildung des Tricyclus **82a** eingehen (vergleiche Kapitel 3.2.1.1 und 3.2.4.1). Zum dritten Produkt führt die Tandem-En-Reaktion zweier Moleküle Vinylallens an die P/C-Dreifachbindung des Phosphaalkins. Die beiden dadurch gebildeten Triensysteme gehen unter den vorliegenden

Reaktionsbedingungen einen electrocyclischen Ringschluß ein und das neuartige Phosphan **83** entsteht.



Im Falle von **81a** kann bei Zugabe von *tert*-Butylphosphaalkin auch unter drastischen Reaktionsbedingungen ($T = 130^\circ\text{C}$) keine Bildung des Tricyclooctens erzwungen werden. Der 2-Propionsäureethylester erlaubt keine weitere En-Reaktion.



3.2.7.2 Spektroskopie des Phosphinins **81a**

Die molekulare Zusammensetzung der Verbindung **81a** wird durch massenspektroskopische Daten bestätigt. Im EI-Massenspektrum detektiert man den Molekülionenpeak bei $m/z = 266$ mit der erwarteten Isotopenverteilung und einer relativen Intensität von 26%.

Die NMR-Spektroskopie des neuen Phosphinins **81a** steht in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Verbindungen dieser Klasse. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man eine Absorption bei 183.7, also im typischen Tieffeldbereich von alkylsubstituierten $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkenen und λ^3 -Phosphabenzolen.

Das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den beiden dublettierten Signalen der *tert*-Butylgruppe bei 32.9 ($^3J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz) und 38.6 ($^2J_{\text{C,P}} = 20.9$ Hz) ein Dublett für die Methylgruppe in 4-Position ($\delta = 23.7$, $^4J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz) und fünf weitere Signale für den 1-Ethoxycarbonylethylsubstituenten. Die Parameter der Ringkohlenstoffatome erscheinen bei charakteristischen δ -Werten mit ebenfalls charakteristischem Aufspaltungsmuster (vgl. Kapitel 3.2.8, *Tabelle 8*). So findet man die Resonanzen der beiden direkt an den Phosphorgebundenen Kohlenstoffatome C2 und C6 bei tiefstem Feld (170.7, 185,3). Beide Signale sind mit typischen $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen von etwa 55 Hz zum Dublett aufgespalten. Eine genaue Zuordnung der beiden Absorptionen kann nicht getroffen werden. Ebenso ist eine Differenzierung zwischen C3 und C5 nicht möglich. Sie erscheinen bei δ -Werten von 131.9 und 132.2 mit $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen von etwa 13 Hz. Mit Hilfe eines DEPT-Spektrums kann die Resonanz bei $\delta = 140.3$ mit einer recht großen, für solche Verbindungen aber typischen $^3J_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten von 15.3 Hz dem quartären Kohlenstoffatom C4 zugeschrieben werden.

Das ^1H -Spektrum schließlich zeigt neben den Signalen für die Substituenten des Phosphininrings zwei Dubletts bei 7.55 und 7.67, die von den aromatischen Protonen an C3 und C5 hervorgerufen werden. Die Signalaufspaltungen kommen dabei durch $^3J_{\text{H,P}}$ -Heterokopplungen (6.0 Hz bzw. 6.3 Hz) zum Phosphor zustande. Dies kann durch Aufnahme eines $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums belegt werden. Eine $^4J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zwischen den beiden Aromatenwasser-

stoffatomen wird wider Erwarten nicht gefunden. Auch ist eine eindeutige Unterscheidung der beiden Protonen nicht möglich.

3.2.7.3 Spektroskopie des Tricyclooctens **82**

Das Auftreten des Molekülionenpeaks bei $m/z = 366$ im EI-Massenspektrum belegt die formale Zusammensetzung aus je zwei Teilen Phosphaalkin und einem Teil Vinylallen **71c**.

Allein das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **82** legt das Vorliegen eines Diphosphatrimicyclooctens nahe. Man findet zwei Dubletts bei hohem Feld (-199.3 und -165.1). Die große Spin-Spin-Wechselwirkung (145.0 Hz) resultiert aus einer $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplung der Phosphoratome P1 und P7 und die Resonanzlage läßt auf das Vorhandensein eines Diphosphiraninkrements schließen.

Auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Dabei detektiert man vier Signale für die beiden *tert*-Butylsubstituenten mit charakteristischen Aufspaltungen, sowie eine Singulettresonanz für die Methylgruppe am C4-Kohlenstoffatom. Die Resonanz bei 20.7 zeigt eine Aufspaltung zum Dublett mit einer $^3J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 29.3 Hz. Aufgrund dieses Kopplungsbetrages kann die *cis*-Stellung des Methylrestes an der exocyclischen Doppelbindung festgemacht werden [79]. Die übrigen Resonanzen sind vergleichbar mit denen von **72a** und **76a** und sollen deshalb hier nicht näher diskutiert werden.

Die ^1H -NMR-Daten belegen das Vorliegen von zwei verschiedenen *tert*-Butylsubstituenten im Tricyclus. Trotz ihrer Nähe zu den Phosphoratomen wird jedoch keine Aufspaltung beobachtet.

3.2.7.4 Spektroskopie des Phosphans **83**

Das EI-Massenspektrum gibt für die Verbindung **83** eine Zusammensetzung aus einem Teil Phosphaalkin **6a** und zwei Teilen Vinylallen **71c** an (Molekülionenpeak: $m/z = 432$). Das Auftreten eines Peaks bei $m/z = 57$ zeigt die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe an. Aufgrund der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz bei einem δ -Wert von -21.7 kann auf ein Phosphan geschlossen werden.

Das protonenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum weist nur dreizehn unterschiedliche Signale auf, so daß eine Symmetrie im entstandenen Molekül vorliegen muß. Im DEPT-Spektrum der Verbindung **83** erkennt man vier verschiedene Resonanzen für Methylengruppen; dies ist mit der zunächst angenommenen Struktur für **83** (analog zu Verbindung **77**) nicht in Einklang zu bringen. So treten bei $\delta = 26.0$ ($^3J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz) und 28.2 die Methylengruppen der Cyclohexatriene, bei 60.0 die der Ethoxyreste und bei $\delta = 40.7$ die der *neo*-Pentylgruppe mit einer $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 21.8 Hz auf. Zudem findet man zwei Singulets für die Methylgruppen in 4-Position und die Methylgruppen der Ethoxycarbonylsubstituenten. Die weiteren Resonanzen der *neo*-Pentylgruppe erscheinen bei δ -Werten von 31.2 ($^3J_{\text{C,P}} = 8.0$ Hz) und 32.0 ($^2J_{\text{C,P}} = 17.3$ Hz). Die vier Signale zwischen 123 und 146 können den olefinischen Kohlenstoffatomen der Cyclohexadienringe zugeordnet werden, bei tiefstem Feld detektiert man den Kohlenstoff der Carbonylgruppe (167.9).

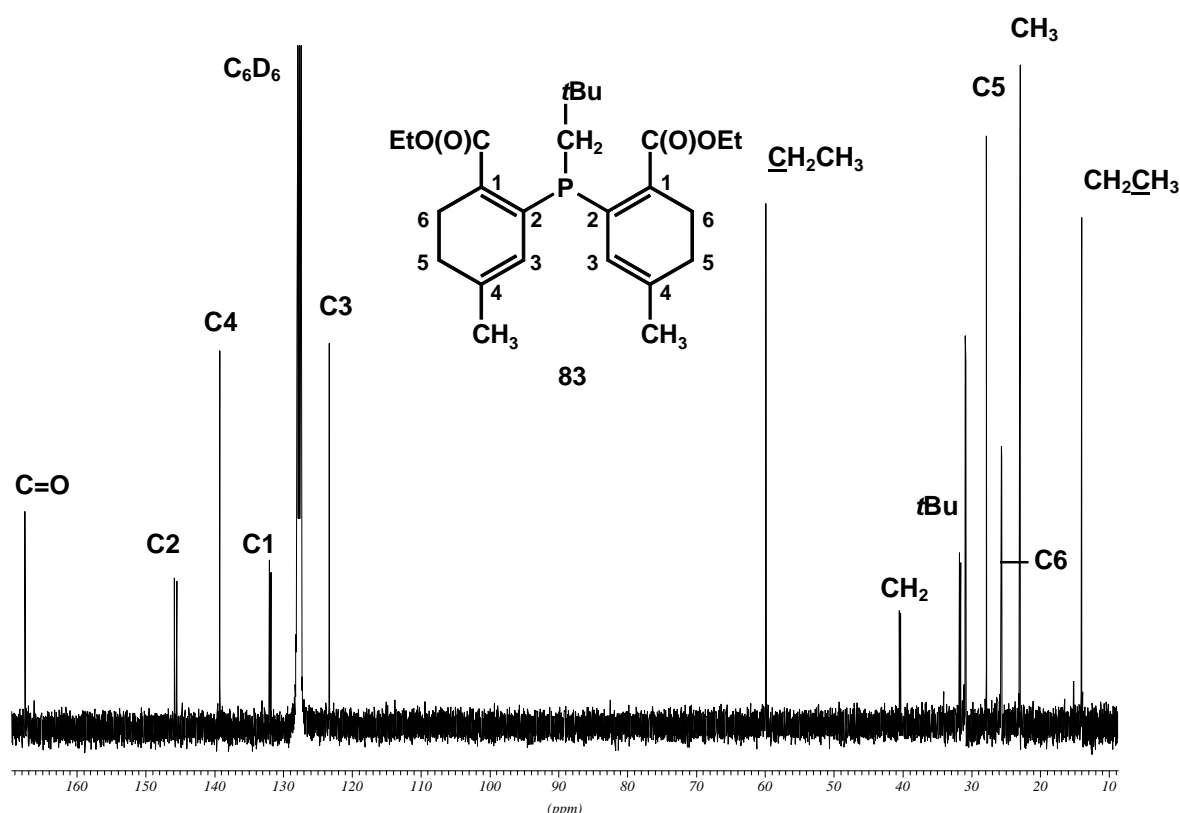


Abbildung 8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Phosphans **83** (in C_6D_6)

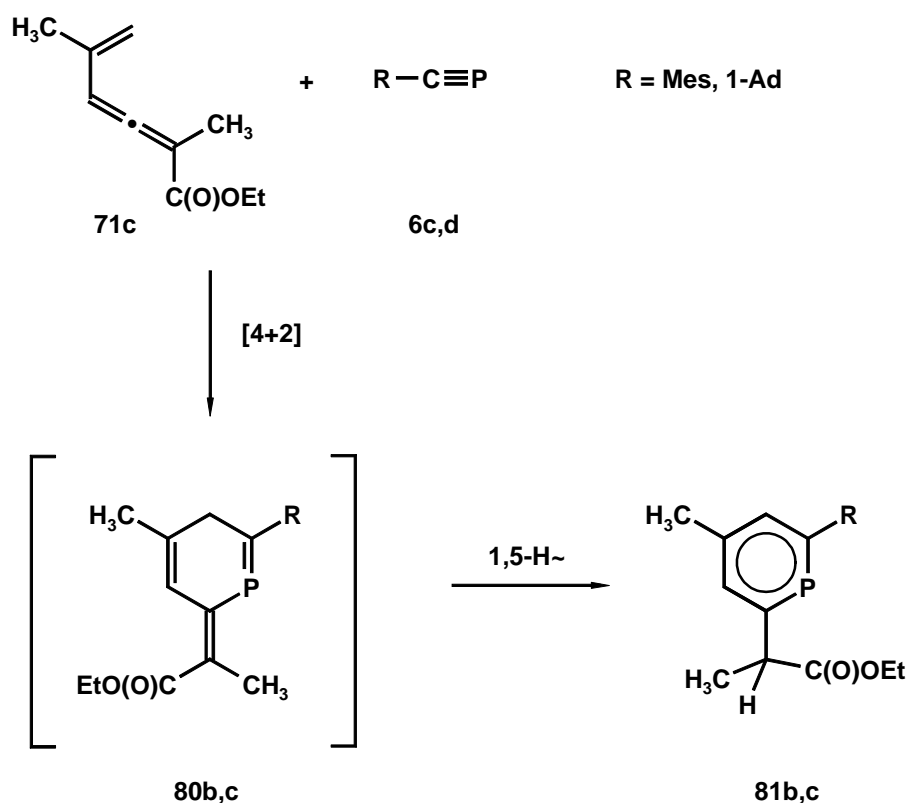
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt acht Signale, wobei das intensivste bei $\delta = 1.27$ den neun äquivalenten Protonen des *neo*-Pentylrestes zugeordnet werden muß. Bei hohem Feld (1.06) findet man zudem ein Triplett ($^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz) für die sechs Protonen der Ethoxygruppen und ein Singulett (1.60) für die sechs Protonen der Methylsubstituenten in 4- und 4'-Position. Neben dem Signal bei 1.06 erscheint für die Ethoxygruppen noch ein Quartett bei 4.13 ($^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz). Das Dublett bei $\delta = 2.17$ mit einer $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 3.7 Hz kann eindeutig der dem Phosphor benachbarten Methylengruppe zugeordnet werden. Für die übrigen vier Methylengruppen detektiert man stark aufgespaltene Multipletts bei δ -Werten von 1.75 - 1.88 und 2.42 - 2.69. Bei tiefstem Feld beobachtet man noch die beiden olefinischen Protonen als Singulettresonanz (6.20).

3.2.8 Umsetzung von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat mit Mesitylphosphaalkin und 1-Adamantylphosphaalkin

Im Gegensatz zu den Reaktionen der Vinylallene **71a** und **71b** mit 1-Adamantylphosphaalkin (**6c**) liefert der Einsatz des Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoats (**71c**) das Phosphinin **81b**. Die Bildung des Primäraddukts **80b** kann spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Der 1,5-H-Shift erfolgt bei dieser Reaktion so schnell, daß die Entstehung eines Tricyclus nicht beobachtet werden kann. Er ist also gegenüber der En-Reaktion mit einem weiteren Molekül Phosphaalkin **6c** unabhängig von der gewählten Stöchiometrie der eingesetzten Reaktionspartner energetisch begünstigt.

Die Umsetzungen der Vinylallene **71a** und **71b** mit Mesitylphosphaalkin (**6d**) bleiben auf der Stufe des Phosphacyclohexadiens stehen. Setzt man das Mesitylphosphaalkin mit dem Vinylallen **71c** um, so findet man nur das Phosphinin **81c**. Die zunächst gebildete Zwischenstufe **80c** läßt sich nicht nachweisen. Unabhängig vom Verhältnis der Reaktanden zueinander tritt schon innerhalb eines Tages bei einer Reaktionstemperatur von nur 60°C die Bildung des Phosphinins auf. Dem ^{31}P -NMR-Spektrum entnimmt man lediglich die Bildung einer einzigen Verbindung mit einer P/C-Doppelbindung. Auch bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung findet man keinerlei Hinweis auf die Entstehung des Intermediates. Die Umlagerung zum Phosphabenzol muß unverzüglich nach der Diels-Alder-

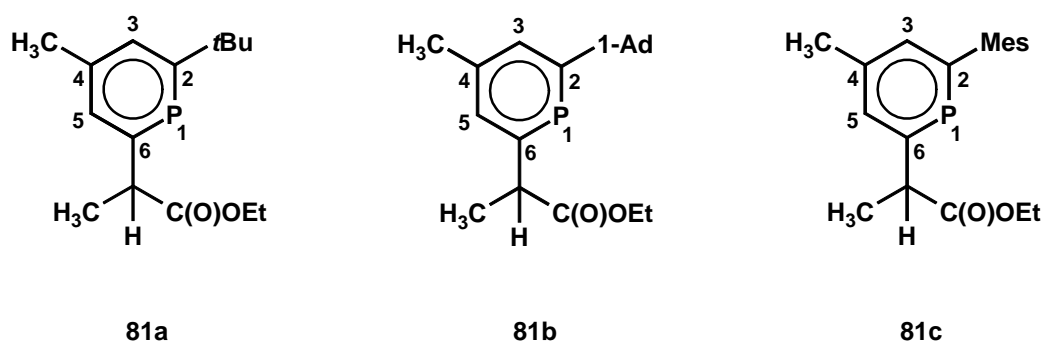
Reaktion erfolgen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel mittels Pentan kann das entstandene Produkt zweifelsfrei als das Phosphinin **81c** identifiziert werden.



Die erste erfolgreiche Synthese eines Phosphabenzols gelang *Märkl* 1966 [6] und der unsubstituierte Grundkörper wurde kurz darauf von *Ashe* gefunden [7]. Im Laufe der Jahre gelang es eine große Vielfalt an Verbindungen dieser Substanzklasse auf unterschiedlichsten Wegen zugänglich zu machen: So können die Phosphinine zum einen durch einen P/O-Austausch in Poryliumsalzen und zum anderen auch durch die Aromatisierung von 1,2- und 1,4-Dihydrophosphininen gewonnen werden. Zudem ist der Zugang zu den Phosphabenzolen durch [4+2]-Cycloadditionen unter anschließender Extrusion bekannt [81]. Nunmehr lassen sich sterisch anspruchsvoll substituierte Phosphinine auch aus den neuen Phosphacyclohexa-1,4-dienen mit einer exständigen Doppelbindung mit Hilfe einer thermisch induzierten 1,5-Wasserstoffverschiebung synthetisieren.

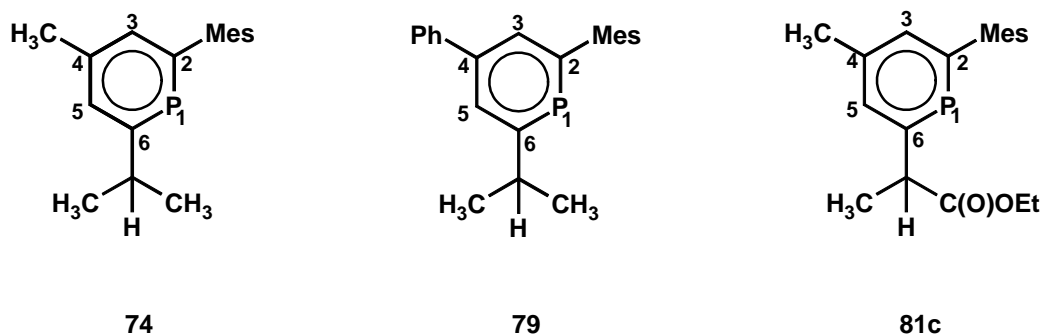
Der Vergleich der analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **81b** und **81c** mit denen von **81a** beweisen zweifelsfrei die vorgeschlagenen Strukturen. Daher soll auf eine tiefgehende Diskussion der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet werden und auf Kapitel 3.2.7.2 oder den **Experimentellen Teil** verwiesen werden. In den beiden folgenden Tabellen werden lediglich die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Gerüst-atome der fünf neuen Phosphinine zum Vergleich gegenüber gestellt.

Tabelle 8: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **81a**, **81b** und **81c**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	81a	81b	81c
P1	183.7	185.7	189.1
C3 ($^2J_{\text{C,P}}$), C5 ($^2J_{\text{C,P}}$)	131.9 (13.3) 132.2 (12.9)	131.1 (12.9) 132.3 (12.9)	132.9 (13.2) 135.5 (12.5)
C4 ($^3J_{\text{C,P}}$)	140.3 (15.3)	140.0 (37.8)	141.0 (14.6)
C2 ($^1J_{\text{C,P}}$), C6 ($^1J_{\text{C,P}}$)	170.7 (52.2) 185.3 (57.4)	171.0 (52.6) 185.9 (57.4)	172.8 (48.6) 173.3 (54.8)

Tabelle 9: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **74**, **79** und **81c**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	74	79	81c
P1	185.0	193.4	189.1
C3 ($^2J_{C,P}$), C5 ($^2J_{C,P}$)	131.9 (12.8)	130.1 (12.5)	132.9 (13.2)
	134.7 (11.4)	133.1 (11.2)	135.5 (12.5)
C4 ($^3J_{C,P}$)	140.4 (14.6)	143.8 (14.9)	141.0 (14.6)
C2 ($^1J_{C,P}$), C6 ($^1J_{C,P}$)	172.6 (51.3)	172.9 (51.8)	172.8 (48.6)
	183.2 (57.2)	183.6 (57.4)	173.3 (54.8)

Alle diese Daten stimmen auch mit denen schon bekannter Phosphinine gut überein.

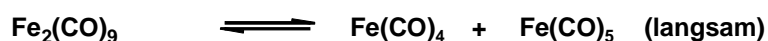
3.2.9 Ligandverhalten des Phosphinins 81a

Nicht nur die große Vielfalt ihrer Vertreter, sondern auch ihre reichhaltige Folgechemie machen die Verbindungsklasse der Phosphinine auch heute noch interessant. Aufgrund des aromatischen 6π -Systems mit einem $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom und einem lone pair am Phosphor bringen diese Substanzen eine faszinierende Koordinationschemie mit sich: Neben σ - [80], π - [82-85] und $\sigma\pi$ -Komplexen [86,87] wurden auch Sandwichkomplexe, die entweder ein [88] oder auch zwei [89-91] Phosphabenzoldecks besitzen, gefunden.

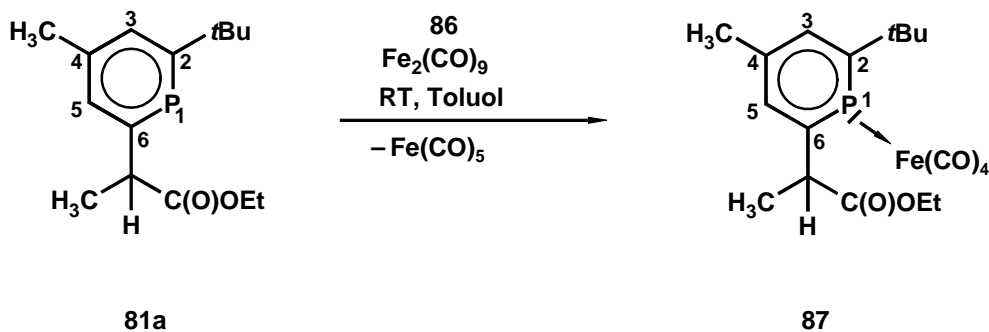
Das Phosphinin **81a** besitzt mit der sterisch aufwendigen *tert*-Butylgruppe und dem 1-Ethoxy-carbonylethylrest in direkter Nachbarschaft zum Phosphor ein sterisch stark abgeschirmtes lone pair und könnte daher Ausgangspunkt für interessante Phosphinin-Übergangsmetallkomplexe sein.

3.2.9.1 Darstellung von Übergangsmetallkomplexen

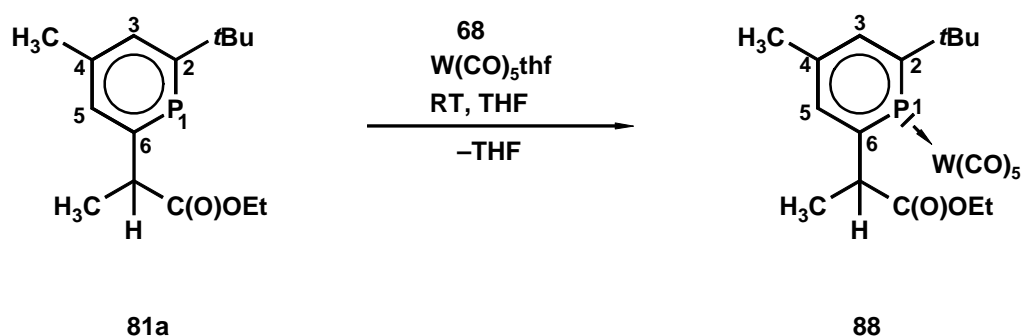
Zur Darstellung eines Übergangsmetallcarbonylkomplexes eines Phosphans ist Nonacarbonyldieisen ein hervorragendes Reagenz [92,93]. *Bratermann* und *Wallace* stellten hierzu eingehende mechanistische Studien an [93]. Als Primärschritt diskutieren sie eine langsame Dissoziation von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**86**) in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Durch die Komplexierung an ein tertiäres Phosphan (L) wird das reaktive 16-Elektronenfragment schnell aus dem Gleichgewicht entfernt.



Rührt man eine Lösung des Phosphinins **81a** mit Nonacarbonyldieisen (**86**) in Toluol, so erhält man den η^1 -Komplex **87**, der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mittels Pentan als oranger Feststoff isoliert wird.



Als ebenfalls gut handhabbare Übergangsmetallverbindung zur Komplexierung von $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratomen hat sich das $W(CO)_5thf$ erwiesen, mit dem ebenfalls eine *end-on*-Koordination am Phosphorkern gelingt. Auch hier erfolgt eine Aufreinigung des η^1 -Komplexes mittels Säulenchromatographie und man erhält Verbindung **88** mit guter Ausbeute (88%) als gelben Feststoff.



Beide Umsetzungen verlaufen unter sehr milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) schon innerhalb von fünf Stunden.

3.2.9.2 Spektroskopie der Übergangsmetallkomplexe **87** und **88**

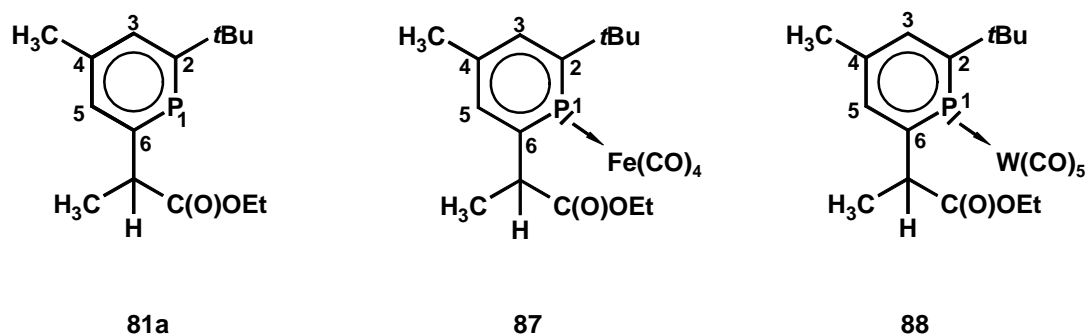
Die selektive η^1 -Koordination sowohl des Tetracarbonyleisen- als auch des Pentacarbonyl-wolframfragments an das lone pair des Phosphoratoms geht eindeutig aus den analytischen Daten (Elementaranalyse und Massenspektrometrie) der Produkte hervor. In den EI-Massenspektren beider Komplexe beobachtet man die für solche Verbindungen typische sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen [77]. Den Molekülionenpeak des Eisenkomplexes **87** detektiert man bei $m/z = 434$ mit einer relativen Intensität von nur 0.1%. Den Basispeak bildet das Fragment mit $m/z = 322$ ($[M-4CO]^+$). Auch der Molekülionenpeak des Wolframkomplexes **88** ist mit einer relativen Intensität von 0.9% bei $m/z = 590$ nicht stark ausgeprägt. Der Basispeak erscheint bei $m/z = 266$ und kann dem Fragment nach Abspaltung von $W(CO)_5$ zugeordnet werden.

Betrachtet man die IR-Spektren der beiden Komplexe, so findet man in jedem drei Banden für die CO-Valenzschwingungen der Carbonylgruppen am Metall und zusätzlich eine CO-Valenzschwingung bei 1733 cm^{-1} für **87** bzw. 1714 cm^{-1} für **88**, die von der Esterfunktion hervorgerufen wird. Aus den drei Banden im typischen CO-Valenzschwingungsbereich im IR-Spektrum des Wolframkomplexes **88** ($\bar{\nu} = 2075, 1966$ und 1950 cm^{-1}) läßt sich zweifelsfrei eine lokale C_{4v} -Symmetrie am Wolframatom ableiten [69].

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der beiden Verbindungen macht sich die η^1 -Komplexierung des lone pairs am Phosphor durch einen Hochfeldschieft um $\Delta\delta = 9\text{ ppm}$ im Falle des Eisenkomplexes **87** und um $\Delta\delta = 39\text{ ppm}$ im Falle des Wolframkomplexes **88** bemerkbar. Außerdem weist das Signal der Verbindung **88** typische Wolframsatelliten mit einer $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten von 253.8 Hz auf. Diese gefundenen Werte stimmen sehr gut mit denen anderer Eisen- und Wolfram-Phosphinin-Komplexe überein [68,94,95].

Gegenüber der unkomplexierten Verbindung **81a** zeigen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der beiden Verbindungen **87** und **88** einige Besonderheiten. In Verbindung **88** findet man für die CO-Gruppen am Metall zwei Signale. Der axiale Carbonylligand erscheint als Dublett bei 198.7 mit einer $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 30.5 Hz . Die äquatorialen Carbonylgruppen treten bei 196.4 ebenfalls als Dublett in Resonanz, die $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplung beträgt hier allerdings nur 8.8 Hz . Zudem findet man bei diesem Signal Wolframsatelliten mit einer $^1J_{\text{W,C}}$ -Kopplungskonstanten von 126.5 Hz . Im Eisenkomplex **87** erscheint hingegen neben dem Signal der Estergruppe ($\delta = 180.4$, $^3J_{\text{C,P}} = 5.6\text{ Hz}$) nur eine Resonanz im CO-Bereich für die vier Carbonylkohlenstoffatome bei 217.2 (Dublett, $^2J_{\text{C,P}} = 15.7\text{ Hz}$). Durch die Komplexierung des Metallfragments an das Phosphor-lone pair brechen in beiden Komplexen **87** und **88** die $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen zu den Kohlenstoffatomen C2 und C6 zusammen. Die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome C2 bis C6 der Komplexe **87** und **88** sowie der unkomplexierten Verbindung **81a** sind in *Tabelle 10* zum Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 10: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **81a**, **87** und **88**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	81a	87	88
P1	183.7	174.8	144.7 (¹ J _{P,W} = 253.8)
C3 (² J _{C,P}), C5 (² J _{C,P})	131.9 (13.3) 132.2 (12.9)	134.7 (12.9) 135.6 (13.3)	134.6 (14.1) 135.6 (14.1)
C4 (³ J _{C,P})	140.3 (15.3)	138.7 (27.3)	139.2 (25.7)
C2 (¹ J _{C,P}), C6 (¹ J _{C,P})	170.7 (52.2) 185.3 (57.4)	169.0 (17.3) 173.4 (12.9)	167.5 (12.5) 173.2 (12.0)

Ähnliche Ergebnisse findet man auch bei Übergangsmetallkomplexen von in 2-Position bromierten oder iodierten Phosphininen [68,96].

Die Protonenspektren der beiden Phosphininkomplexe zeigen für die zwei aromatischen Wasserstoffe jeweils zwei Dubletts bei tiefem Feld (**87**: 7.47, ³J_{H,P} = 20.3 Hz; 7.75, ³J_{H,P} = 19.3 Hz; **88**: 7.48, ³J_{H,P} = 18.4 Hz; 7.73, ³J_{H,P} = 17.6 Hz). Das einzelne Proton des Ethoxycarbonylsubstituenten bei 4.79 für **87** bzw. 4.76 für **88** ist mit einer ³J_{H,P}-Kopplungskonstanten von 18.6 Hz bzw. 18.4 Hz und einer zusätzlichen ³J_{H,H}-Kopplung von 7.1 Hz bzw. 6.9 Hz zum dublettierten Quartett aufgespalten. Für die Ethylgruppe dieses Substituenten findet man für den Eisenkomplex **87** ein Pseudotriplett bei $\delta = 0.85$ und je ein

dublettiertes Quartett bei $\delta = 3.81$ und 3.94 (${}^2J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz) für die diastereotopen Methylenprotonen. Der Wolframkomplex **88** weist für die Ethylgruppe dieses Substituenten das gleiche Aufspaltungsmuster auf. Ein Pseudotriplett bei 0.85 mit einer ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung von 7.0 Hz sowie wiederum zwei dublettierte Quartetts (${}^2J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz) werden detektiert. Die Resonanzen der Methylgruppe des Ethoxycarbonyl-ethylsubstituenten sowie die Signale der Methylgruppe in 4-Position und des *tert*-Butylrestes liegen für beide Komplexe im erwarteten Bereich. Die Unterscheidung der beiden Methylgruppen erfolgt durch ihre Kopplungskonstanten (siehe Kapitel 5.7.2).

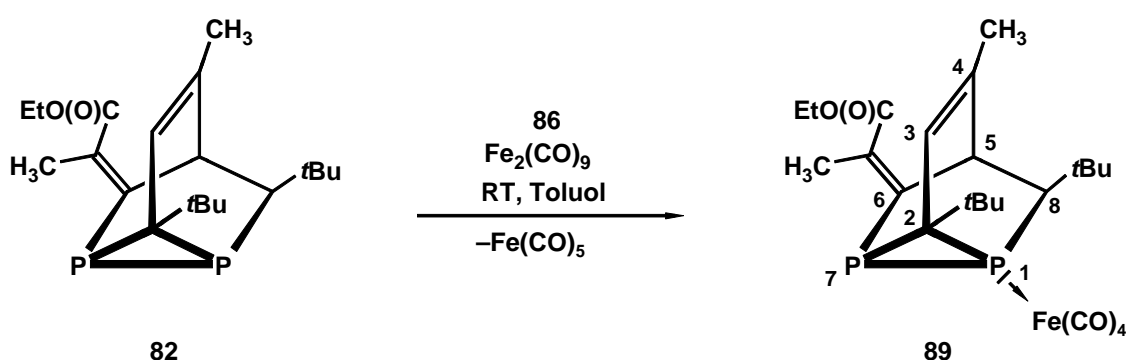
3.2.10 Ligandverhalten des Diphosphatricyclooctens **82**

Nachbauer konnte in unserem Arbeitskreis bereits zeigen, daß sich die Diphosphatricyclooctene hervorragend als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eignen [53]. So konnte sie durch Umsetzung des 2,8-Di-*tert*-butyl-1,7-diphosphatricyclooctens **62a** mit äquimolaren Mengen an Nonacarbonyldieisen **86** und Pentacarbonyltetrahydrofuranwolfram **68** Komplexe synthetisieren. In allen Fällen verlief die Reaktion regiospezifisch unter η^1 -Koordination nur eines der $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratome des Diphosphiraninkrements an ein Übergangsmetallcarbonylfragment. Der Erhalt des Tricyclus und der Ort der Komplexierung konnten durch Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse des Eisenkomplexes belegt werden. Durch Variation der Stöchiometrie wurde versucht eine Komplexierung beider Phosphoratome von **62a** zu erreichen. Dieser Versuch schlug jedoch fehl und es konnte nur eine unspezifische Zersetzung beobachtet werden. *Fiedler* konnte hingegen eine zweifache η^1 -Komplexierung des 2,8-Bis(trimethylsilyl)-1,7-diphosphatricyclooctens mit Nonacarbonyldieisen erzielen [65].

Es stellt sich nun die Frage, ob die Fähigkeit als Ligand in Übergangsmetallkomplexen zu wirken auch bei sterisch aufwendiger substituierten Diphosphatricyclooctenen erhalten bleibt. Weiterhin soll geklärt werden, welches der beiden nukleophilen Phosphoratome nun bevorzugt als Zwei-Elektronen-Donor fungiert.

3.2.10.1 Darstellung und Spektroskopie des Komplexes **89**

Die Umsetzung des Phosphatricyclooctens **82** mit einer äquimolaren Menge an Nonacarbonyldieisen (**86**) führt bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Stunden zur Bildung des η^1 -Komplexes **89**. Dieser lässt sich nach anschließendem Fritten über Celite und säulenchromatographischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 91% als oranger Feststoff isolieren.



Die analytischen und spektroskopischen Daten bestätigen eindeutig die *end-on*-Koordination des Tricyclooctens **82** an nur ein Tetracarbonylisenfragment. Bereits im IR-Spektrum wird die Komplexierung des Tricyclus **89** durch das Auftreten von Carbonylbanden bei 2055 - 1952 cm^{-1} belegt.

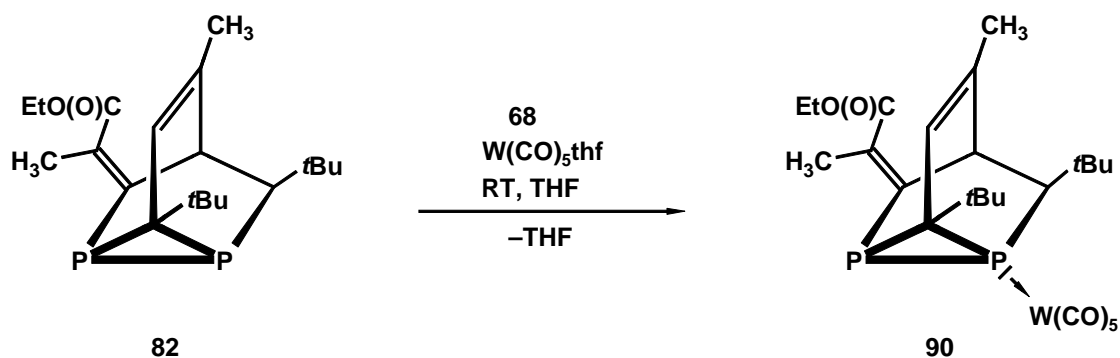
Ein Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen vom Komplex **89** mit denen der unkomplexierten Verbindung **82** zeigt einen drastischen Tieffeldshift einer der beiden Phosphorresonanzen um $\Delta\delta \approx 85$, während die Lage des anderen Signals weitgehend unverändert bleibt ($\delta = -200.5$). Die fast gleich gebliebene $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 146.9 Hz weist ebenfalls auf den Erhalt des Diphosphiraninkrements hin [50,51,75]. Der Ort der Komplexierung kann anhand dieser Daten nicht festgelegt werden. Als Folge der Entschirmung durch das Eisenatom kann dem Dublett bei $\delta = -81.0$ jedoch zweifelsfrei das η^1 -komplexierte Phosphoratom zugesprochen werden.

Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum bestätigt den Erhalt der Tricyclenstruktur und lässt im Vergleich zur unkomplexierten Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindung keinerlei außergewöhnliche Verschiebungen der Resonanzlagen erkennen. Bezüglich der Größe der Kopplungskonstanten wird durch die *end-on*-Koordination des Eisenfragments eine deutliche Reduzierung der $J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen zum P1-Atom hervorgerufen, was P1 als Ort der Komplexierung ausweist. Erwartungsgemäß treten die vier äquivalenten Carbonylkohlenstoffe bei tiefem Feld in Resonanz ($\delta = 217.2$). Infolge der $^2J_{\text{C,P}}$ -Kopplung von 13.7 Hz ist das Signal dublettiert, eine weitere Aufspaltung durch P7 kann nicht registriert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum detektiert man bei $\delta = 1.09$ und $\delta = 1.19$ je ein Singulett für die beiden *tert*-Butylgruppen. Das allylische Wasserstoffatom H5 tritt bei $\delta = 4.76$ wie schon bei der unkomplexierten Verbindung **82** als extrem aufgespaltenes Multiplett in Resonanz, wobei eine exakte Analyse des Aufspaltungsmusters nicht möglich ist. Das olefinische Proton H3 zeigt sich bei $\delta = 5.86$.

3.2.10.2 Darstellung und Spektroskopie des Komplexes **90**

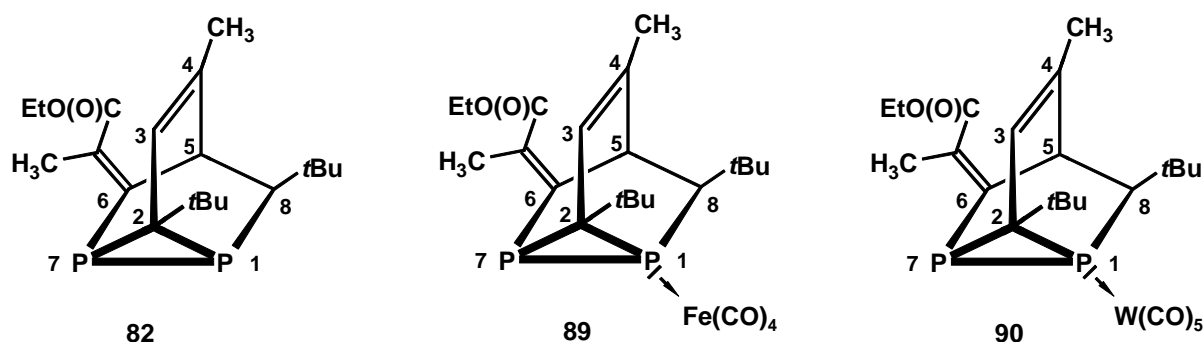
Als Übergangsmetallverbindung wird eine frisch hergestellte $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$ -Lösung gewählt. Die Umsetzung von **68** mit dem Tricycloocten **82** verläuft unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur), der Komplex **90** wird nach säulenchromatographischer Reinigung und Kristallisation aus Pentan in Form von gelben Kristallen erhalten.



Die selektive η^1 -Koordination des Tricyclooctens an das Wolframfragment kann anhand der analytischen Daten als gesichert angesehen werden. Entsprechend der unsymmetrischen Struktur beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **90** zwei unterschiedliche Signale: So zeigt die Resonanz des Phosphoratoms P1 bei $\delta = -141.5$ typische Wolframsatelliten mit einer $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplung von 219.3 Hz. Infolge des benachbarten Phosphoratoms P7 findet man für beide Atome jeweils ein Dublett mit einer $^1J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von 135.4 Hz. P7 wird bei einem δ -Wert von -189.7 und damit im Vergleich zur Verbindung **82** bei einem kaum veränderten Wert detektiert.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt den Erhalt der Tricyclenstruktur. Vergleicht man die Signallagen der Gerüstkohlenstoffatome von **82**, **89** und **90** (siehe *Tabelle 11*), so beobachtet man für das Kohlenstoffatom C6 der Komplexe einen Hochfeldshift von $\Delta\delta = 5$ ppm. Alle übrigen Absorptionen sind weitgehend lagekonstant. Bei tiefem Feld weist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **90** mit zwei verschiedenen Resonanzen für die axialen ($\delta = 197.3$) und die äquatorialen ($\delta = 197.6$) Carbonylkohlenstoffatome das charakteristische Signalmuster eines P-ständigen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexfragmentes auf. Beide sind durch Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen (CO-ax.: $^2J_{\text{C,P}} = 30.8$ Hz, CO-äq.: $^2J_{\text{C,P}} = 7.6$ Hz) zum Dublett aufgespalten. Für die Carbonylgruppe des Estersubstituenten findet man ebenfalls eine Tieffeldresonanz bei $\delta = 166.6$ mit einer Aufspaltung zum Dublett ($^3J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz).

Tabelle 11: Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **82**, **89** und **90**;
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6



Atom	82	89	90
P1 ($^1J_{P,P}$, $^1J_{P,W}$)	-165.1 (145.0)	-81.0 (146.9)	-141.6 (134.5, 109.7)
P7 ($^1J_{P,P}$)	-199.3 (145.0)	-200.5 (146.9)	-189.9 (134.5)
C2 ($^1J_{P,C}$, $^1J_{P,C}$)	50.3 (52.0, 42.8)	52.2 (41.4, 26.1)	48.9 (41.3, 29.2)
C3 ($^2J_{P,C}$, $^2J_{P,C}$)	122.7 (1.6)	124.7	123.4 (1.9, 1.9)
C4 ($^3J_{P,C}$, $^3J_{P,C}$)	129.7 (1.9, 0.6)	133.0(8.3)	132.9 (7.8, 1.1)
C5 ($^2J_{P,C}$, $^2J_{P,C}$)	42.8 (3.3, 2.1)	46.2 (4.8)	45.9 (4.1, 2.2)
C6 ($^1J_{P,C}$, $^2J_{P,C}$)	156.6 (50.2, 0.8)	151.3 (45.4)	151.5 (43.9)
C8 ($^1J_{P,C}$, $^2J_{P,C}$)	54.9 (41.8, 3.7)	58.8 (12.4)	57.4 (3.5)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **90** lassen sich für die beiden *tert*-Butylgruppen zwei Resonanzen mit charakteristischen chemischen Verschiebungen ausmachen. Auch die übrigen Signale erscheinen bei typischen Absorptionslagen.

3.2.10.3 Diskussion der Einkristallstrukturanalyse von **90**

Die zweifelsfreie Bestätigung der Struktur der Verbindung **90** gelingt durch Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse. Geeignete Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus Pentan bei -20°C . Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$.

Der XP-Plot (siehe *Abbildung 9*) belegt eindeutig den Ort der Komplexierung (P1) sowie die tricyclische Struktur des Phosphor-Kohlenstoff-Käfigs. Wichtige Strukturparameter der erhaltenen Geometrie sind in *Tabelle 2* aufgelistet.

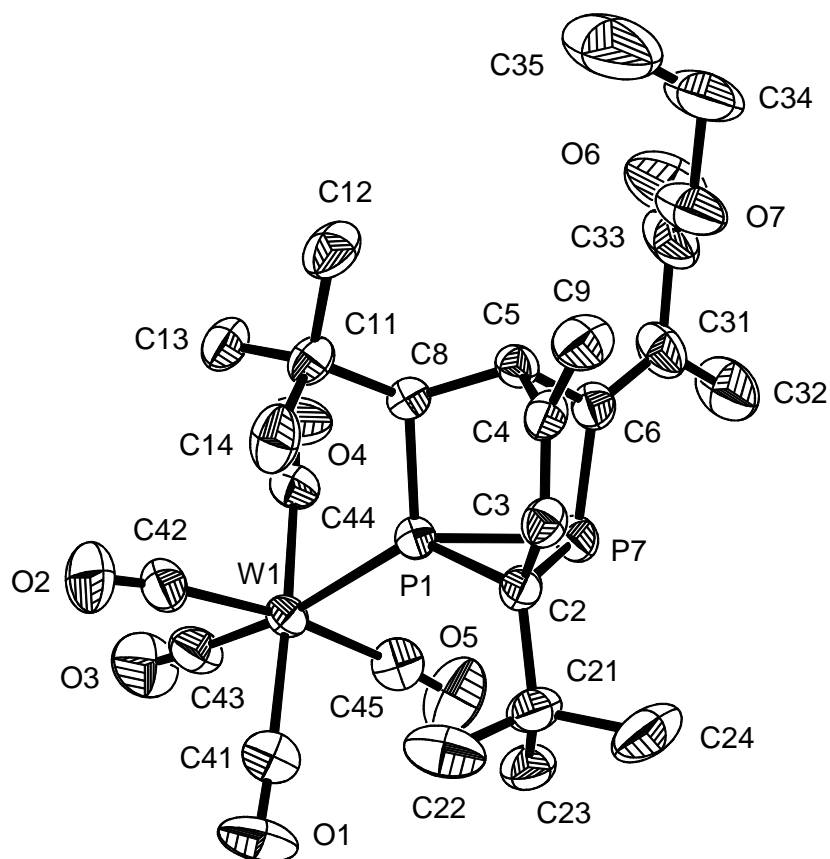


Abbildung 9: Molekülstruktur von **90** im Kristall (XP-Plot)

Ein Vergleich der Strukturdaten von **90** mit denen des di-*tert*-butylsubstituierten Grundkörpers **62a** [50,51] zeigt, daß das Gerüst durch die Koordination an das $W(CO)_5$ -Fragment nur leicht verzerrt wird (siehe *Tabelle 12*). Während der P_2C -Dreiring im Falle von **62a** innerhalb der Fehlertoleranz ein gleichschenkliges Dreieck bildet (P1/C2: 1.886 Å; P7/C2: 1.888 Å), zeigt er bei **90** eine eher unsymmetrische Struktur. So verlängert sich der P7/C2-Abstand auf 1.905 Å, während sich der P1/C2-Abstand auf 1.878 Å verkürzt. Beide Bindungsabstände liegen jedoch im erwarteten Bereich [75]. Auch für die P/P-Bindungslänge findet man mit 2.194 Å einen typischen Wert (**62a**: 2.183 Å). Der endocyclische Winkel P1/C2/P7 stimmt mit 70.9° annähernd mit dem der Verbindung **62a** überein (P1/C2/P7: 70.7°).

Tabelle 12: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von **90** und **62a**; Bindungslängen in [Å]; Bindungswinkel in [°]; Standardabweichungen in Klammern

Abstände	90	62a	Abstände	90	62a
W1/P1	2.5794(11)	-	C8/C5	1.514(6)	1.492(6)
P1/C8	1.879(4)	1.869(4)	C5/C6	1.528(6)	1.511(7)
P1/C2	1.878(4)	1.886(4)	C3/C4	1.318(6)	1.317(6)
P1/P7	2.194(2)	2.183(2)	W1/C43	1.988(5)	-
P7/C6	1.819(4)	1.847(6)	W1/C41	2.039(5)	-
P7/C2	1.905(4)	1.888(4)	W1/C44	2.044(5)	-
C2/C3	1.489(6)	1.478(6)	W1/C45	2.033(5)	-
C5/C4	1.541(6)	1.553(6)	W1/C42	2.045(5)	-

Winkel	90	62a	Winkel	90	62a
C6/P7/C2	97.9(2)	98.6(2)	C4/C5/C8	112.3(3)	111.2(3)
C6/P7/P1	92.7(2)	93.8(2)	C6/C5/C8	107.4(3)	107.1(4)
C2/P7/P1	53.97(12)	54.6(1)	C4/C3/C2	123.8(4)	123.3(4)
C8/P1/C2	101.6(2)	100.9(2)	C3/C4/C5	117.3(4)	118.3(4)
C8/P1/P7	95.94(13)	94.8(1)	C5/C6/P7	113.4(3)	111.5(3)
C2/P1/P7	55.15(14)	54.7(1)	C44/W1/C42	96.9(2)	-
C3/C2/P7	115.6(3)	114.7(3)	C42/W1/C41	84.3(2)	-
C3/C2/P1	115.2(3)	116.3(3)	C41/W1/C45	87.9(2)	-
P7/C2/P1	70.9(2)	70.7(2)	C45/W1/C44	90.7(2)	-
C5/C8/P1	107.2(3)	108.2(3)	C43/W1/P1	170.1(2)	-
C4/C5/C6	107.1(3)	108.5(4)			

Definiert man eine Least-Square-Ebene durch die vier Atome P1, P7, C6 und C8 (Ebene A, mittlere Abweichung 0.0168 Å) und eine zweite Ebene B durch die Atome P1, P7 und C2, so steht die letztere in einem Winkel von 98.9° auf der zuvor definierten Ebene. Durch die Atome C2, C3, C4 und C5 wird eine dritte Ebene C festgelegt, deren mittlere Abweichung 0.0095 Å beträgt und die sowohl auf der Ebene A als auch auf der Ebene C fast senkrecht (A/C: 88.5°, B/C: 89.9°) steht.

Das Wolframatom besitzt eine leicht verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Der Grad der Verzerrung spiegelt sich in den unterschiedlichen W/C-Bindungslängen von 1.988 - 2.045 Å als auch in den ungleichen C/W/C- und P/W/C-Bindungswinkeln wider. Der Phosphanligand besetzt wie erwartet eine axiale Position im W(CO)₅L-Verband. Mit 2.58 Å findet man einen für solche Verbindungen typischen Bindungsabstand [70].

4 Zusammenfassung

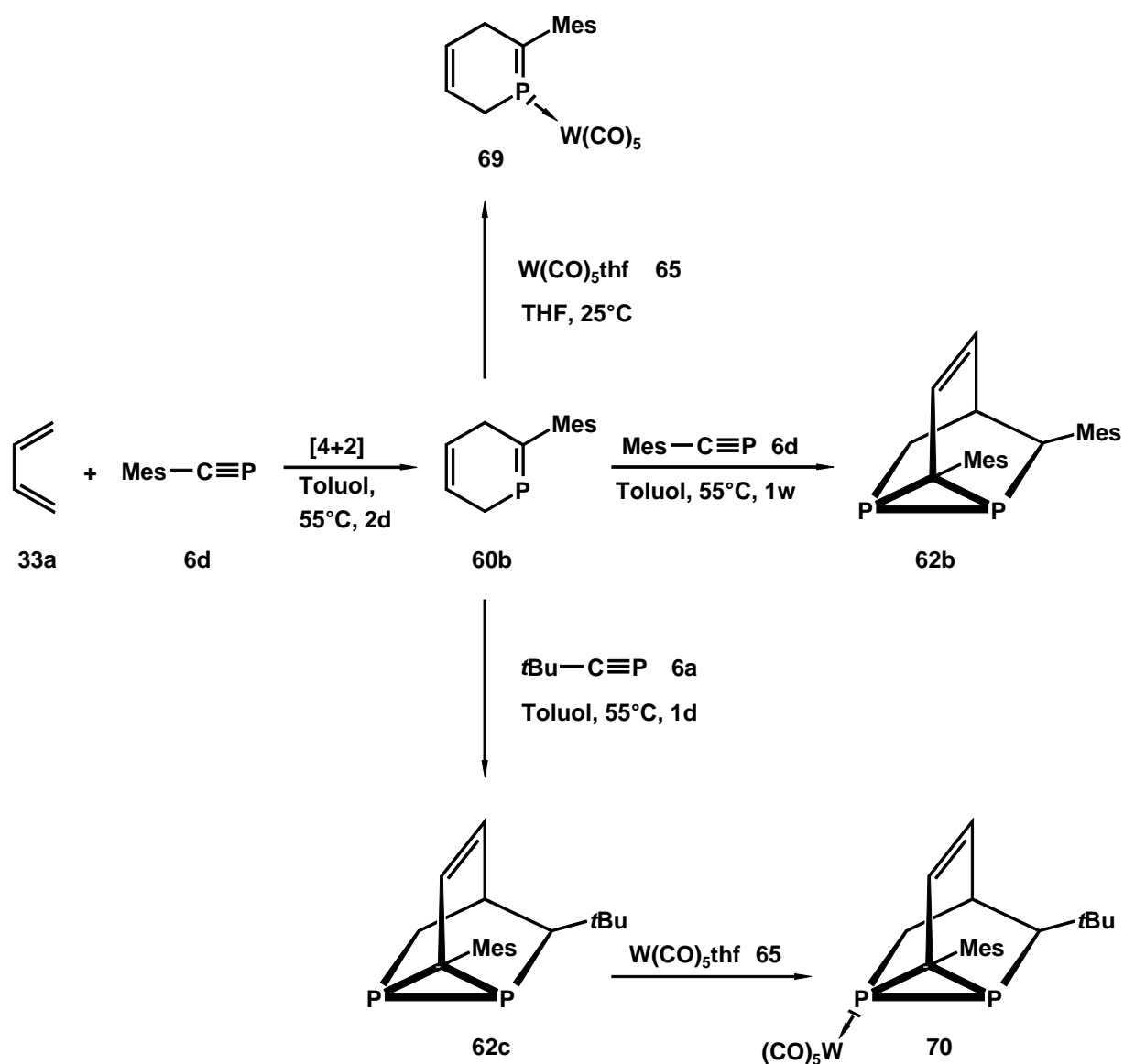
Im Mittelpunkt der vorliegenden Dissertation steht die Reaktivität von Phosphaalkinen in Tandem-Reaktionen. Als Grundlage zum Aufbau von Polycyclen dient das hohe Cycloadditionspotential kinetisch stabilisierter Phosphaalkine gegenüber Butadien. Nachdem bislang alle Bemühungen gescheitert sind, den Reaktionsmechanismus durch Isolierung einer Zwischenstufe zu belegen, soll hier nun das Verhalten von Mesitylphosphaalkin, eines bekanntermaßen aufgrund sterischer und elektronischer Einflüsse weniger reaktiven Phosphaacetyls, als Reaktionspartner des Butadiens untersucht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Reaktivitätsstudie von kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen gegenüber Vinylallenen, die sowohl die konstitutionelle Voraussetzung für Diels-Alder- als auch für En-Reaktionen besitzen. Dabei ist auch von Interesse, ob auf diese Weise, in Analogie zur All-Kohlenstoffchemie, die Synthese von Benzolderivaten durch Aromatisierung der primären Diels-Alder-Addukte gelingt.

4.1 1,3-Butadien als Cycloadditionspartner von Mesitylphosphaalkin

Bringt man Mesitylphosphaalkin (**6d**) mit Butadien **33a** bei 60°C zur Reaktion, so entsteht unabhängig von der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte das 1-Phosphacyclohexa-1,4-dien **60b**. Erst bei Verlängerung der Thermolysedauer auf etwa eine Woche wird das Tricycloocten **62b** gebildet. **60b** ist die erste nachweisbare Zwischenstufe der Synthese der Diphosphatricyclooctene. Eine Aufreinigung der Verbindung **60b** gelingt nicht. Jedoch wird durch Komplexierung mit einem Pentacarbonylwolframfragment die Isolierung und endgültige Strukturbestimmung von **60b** durch Anfertigung einer Einkristallstrukturanalyse erreicht.

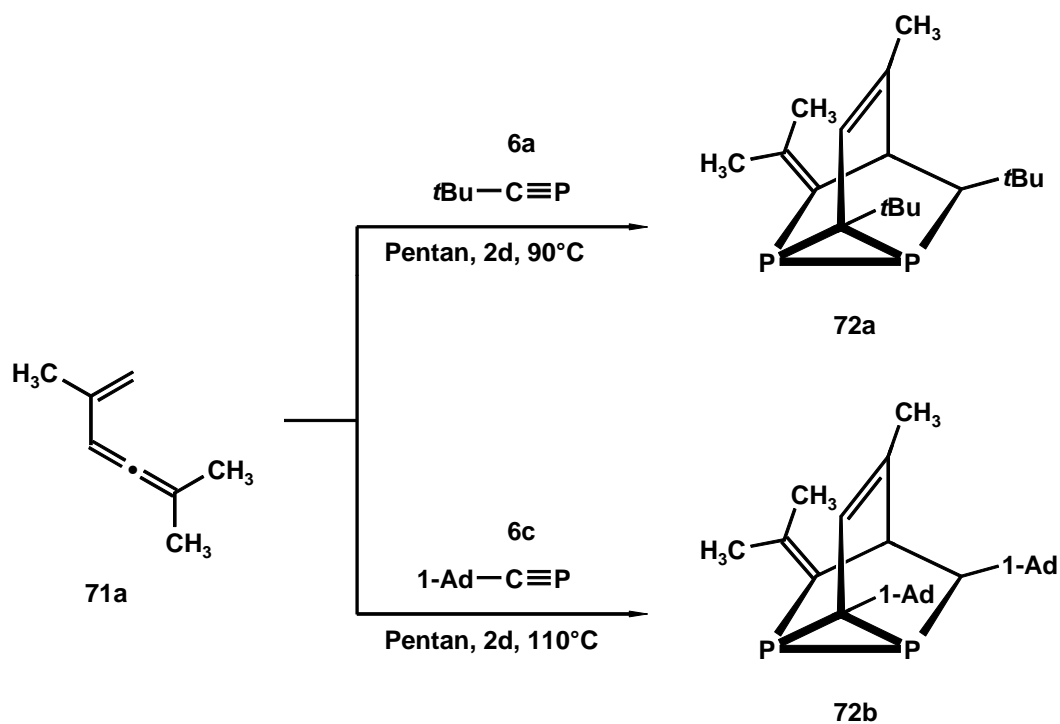
Durch Zugabe von *tert*-Butylphosphaalkin gewinnt man das erste gemischt substituierte Tricycloocten **62c** aus einer Reaktion mit offenkettigen Dienen. Dieses reagiert mit $W(CO)_5thf$ unter η^1 -Koordination nur eines $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratoms des Diphosphiraninkrements zum Komplex **70**.



4.2 Reaktionsverhalten der Vinylallene gegenüber Phosphaalkinen

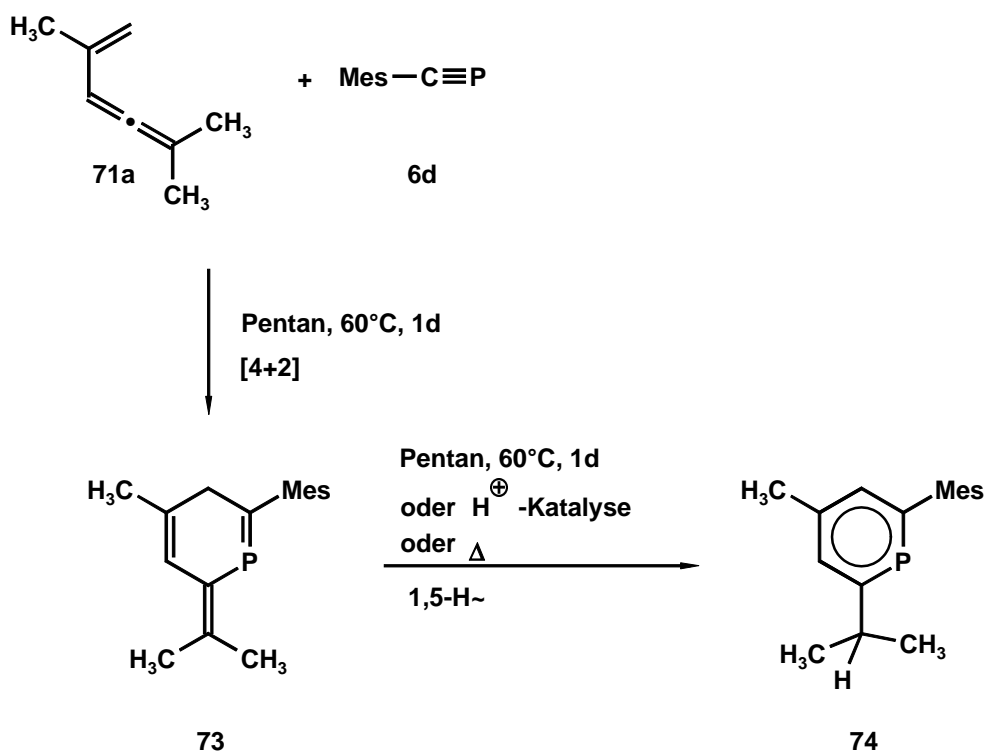
4.2.1 Reaktionen von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien

Analog zur Umsetzung von Butadien mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) und 1-Adamantylphosphaalkin (**6c**) führt auch die Reaktion mit 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien (**71a**) zur Ausbildung von Tricyclooctenen als Folge einer Tandem-Diels-Alder/Phospha-En/Diels-Alder-Reaktionssequenz.



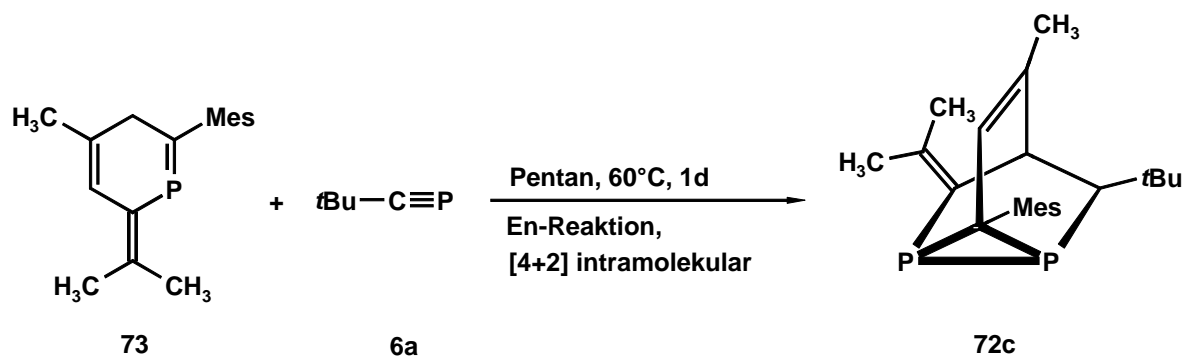
Obwohl die Endprodukte nun ein 1,4-Diensystem besitzen, konnte durch Bestrahlen keine Di- π -Methan-Umlagerung erreicht werden. Auch die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Phosphaalkin unter drastischeren Bedingungen führte nicht zu einer denkbaren En-Reaktion mit der exocyclischen Doppelbindungseinheit.

Bringt man hingegen das Mesitylphosphaalkin mit dem Vinylallen **71a** bei 60°C zur Reaktion, so erhält man nach einer eintägigen Thermolyse das Primärprodukt **73**. Eine Verlängerung der Thermolysedauer führt auch in Gegenwart eines Überschusses an Phosphaalkin oder Vinylallen lediglich unter Wasserstoffwanderung zur Bildung des Phosphinins **74**.



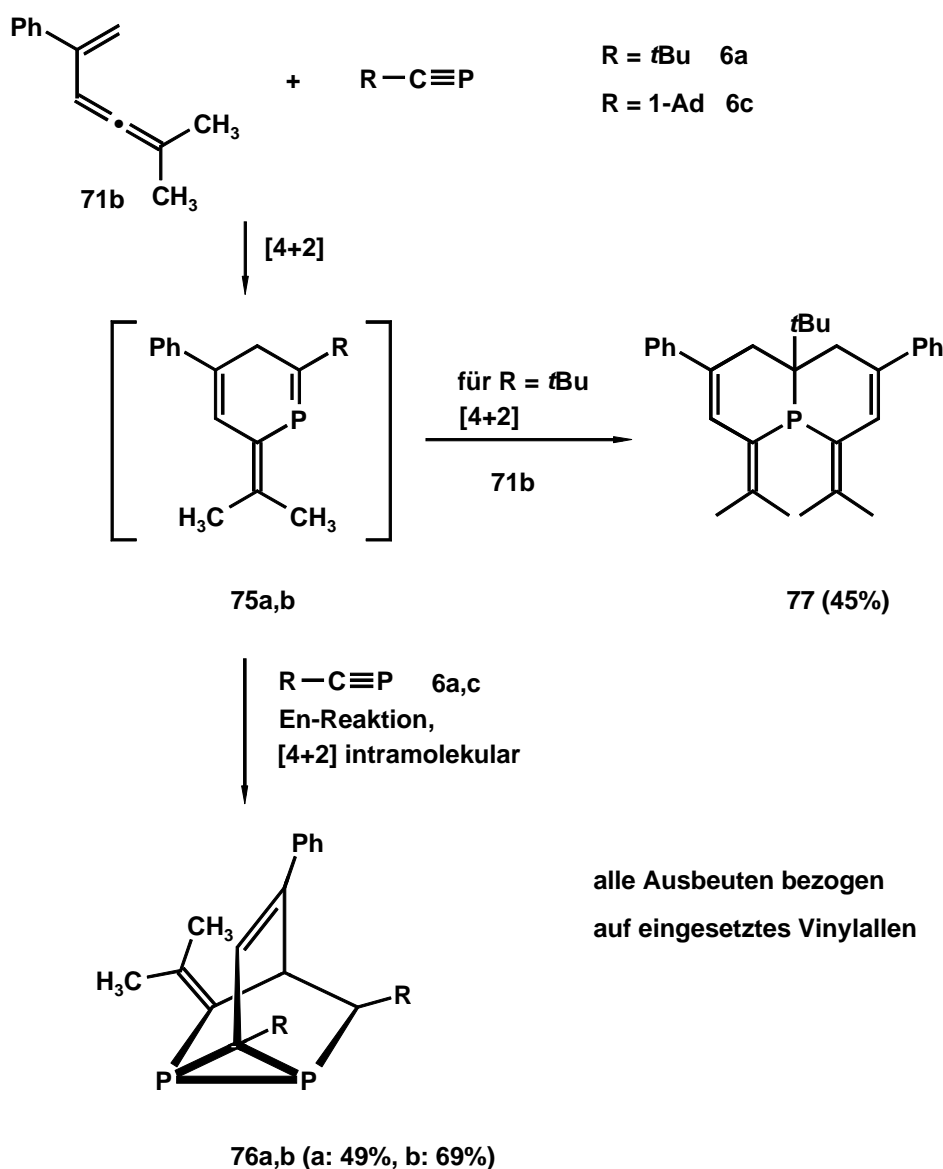
Bei Versuchen, die stabile Verbindung **73** durch Kugelrohrdestillation oder Säulenchromatographie an Kieselgel weiter aufzureinigen, lagert sie sich in das Phosphinin **74** um.

Gibt man zum Phosphacyclohexadien **73** anstelle von Mesitylphosphaalkin das reaktivere *tert*-Butylphosphaalkin, so findet man bei gleichen Reaktionsbedingungen die Ausbildung des gemischt substituierten Diphosphatricyclooctens **72c** schon innerhalb eines Tages.

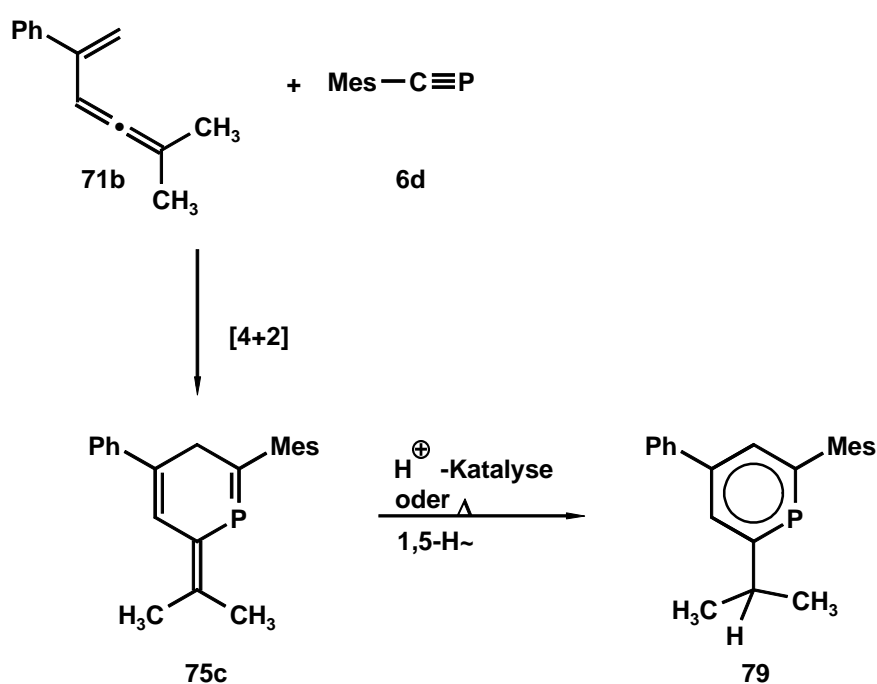


4.2.2 Reaktionen von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien

In Analogie zur Darstellung der Tricyclooctene **72a** und **72b** liefert auch die Umsetzung von *tert*-Butyl- und 1-Adamantylphosphaalkin mit 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien (**71b**) die erwarteten Diphosphatricyclooctene **76a** und **76b**. Im Falle des *tert*-Butylphosphaalkins beobachtet man überraschenderweise die Bildung eines weiteren Produkts, des Tetrahydro-4H-phosphinolizins **77**: Die Diels-Alder-Reaktion eines Äquivalents Vinylallen mit **75a** konkurriert mit der Phospha-En-Reaktion eines zweiten Äquivalents Phosphaalkin. Diese Reaktion wird unabhängig von der Stöchiometrie der beiden Reaktanden gefunden.

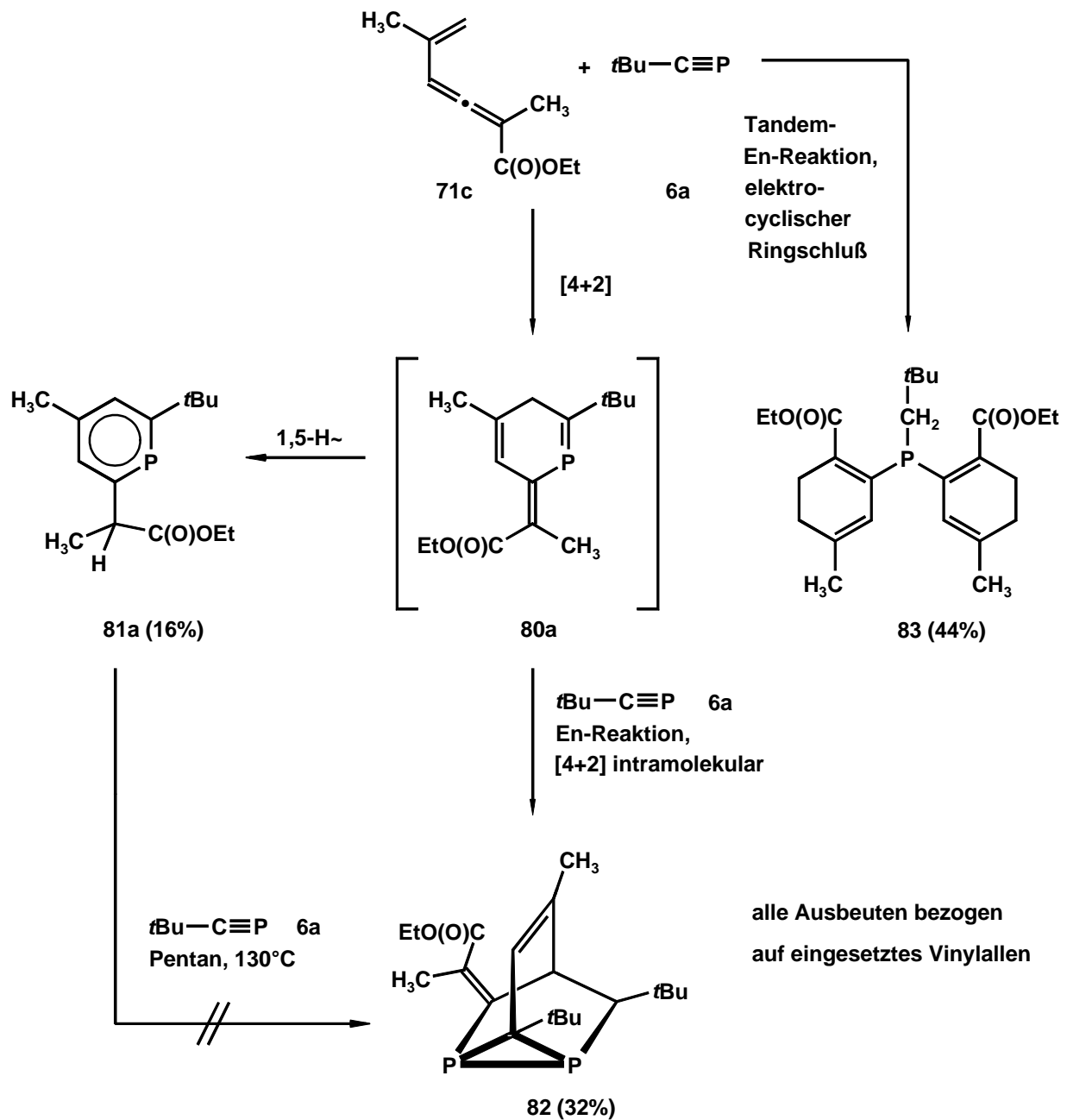


Auch bei der Umsetzung von **71b** mit Mesitylphosphaalkin **6d** wird die Bildung des Primäraddukts beobachtet. Die 1,5-Wasserstoffwanderung setzt jedoch schon ein, bevor die Edukte gänzlich zum Phosphacyclohexa-1,4-dien abreagiert haben. Nach zwei Tagen liegt schließlich nur noch das Phosphinin **79** vor. Eine Isolierung des Diels-Alder-Addukts **75c** durch Säulenchromatographie oder Destillation gelingt nicht. **75c** entzieht sich der Aufreinigung wiederum durch Umlagerung in das Folgeprodukt **79**.

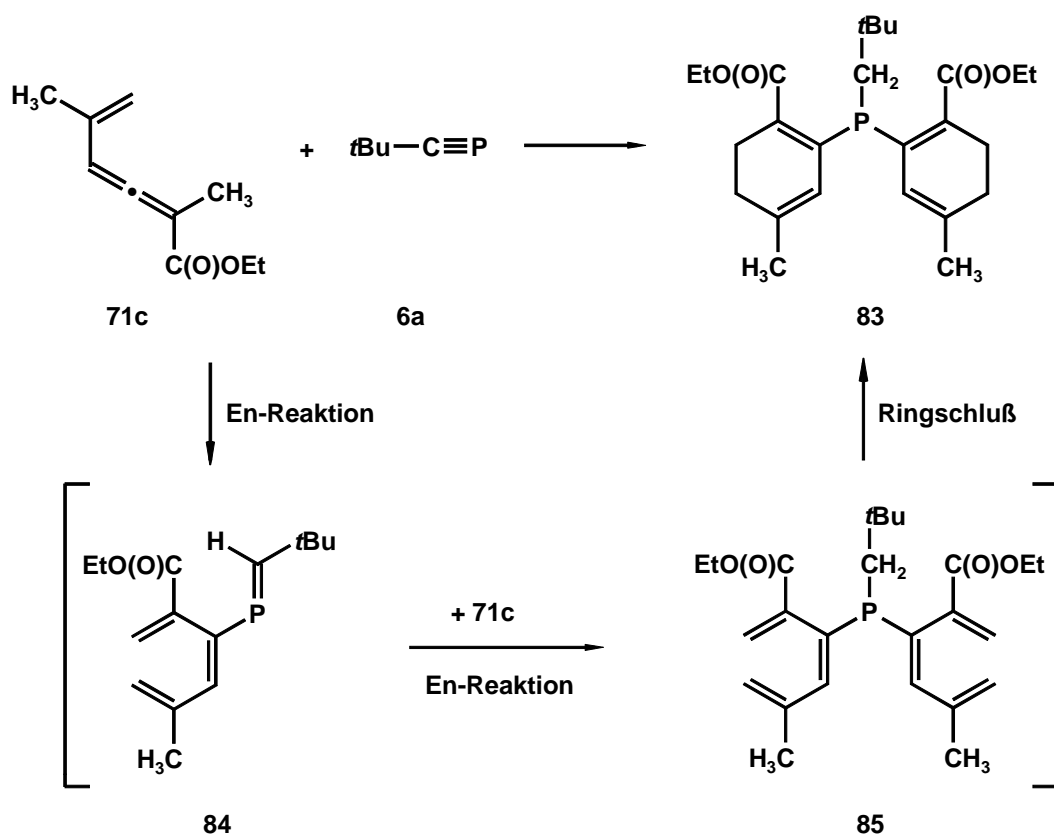


4.2.3 Reaktionen von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat

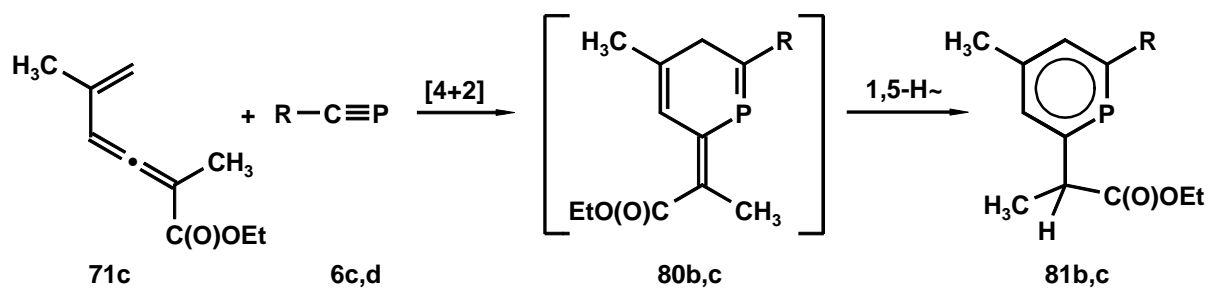
Die Reaktion von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat (**71c**) mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**) führt wieder zum Tricycloocten **82**. Die Phosphacyclohexadienzwischenstufe wird dabei spektroskopisch nicht detektiert. Allerdings findet man nunmehr zwei weitere Produkte: Erstmals erhält man auch ein *tert*-butylsubstituiertes Phosphinin **81a**. Ein weiteres unerwartetes Produkt dieser Reaktion ist das hochsubstituierte Phosphan **83**.



83 entsteht durch eine zweifache En-Reaktion von Vinylallen **71c** an das Phosphaalkin und einen zweifachen electrocyclischen Ringschluß.



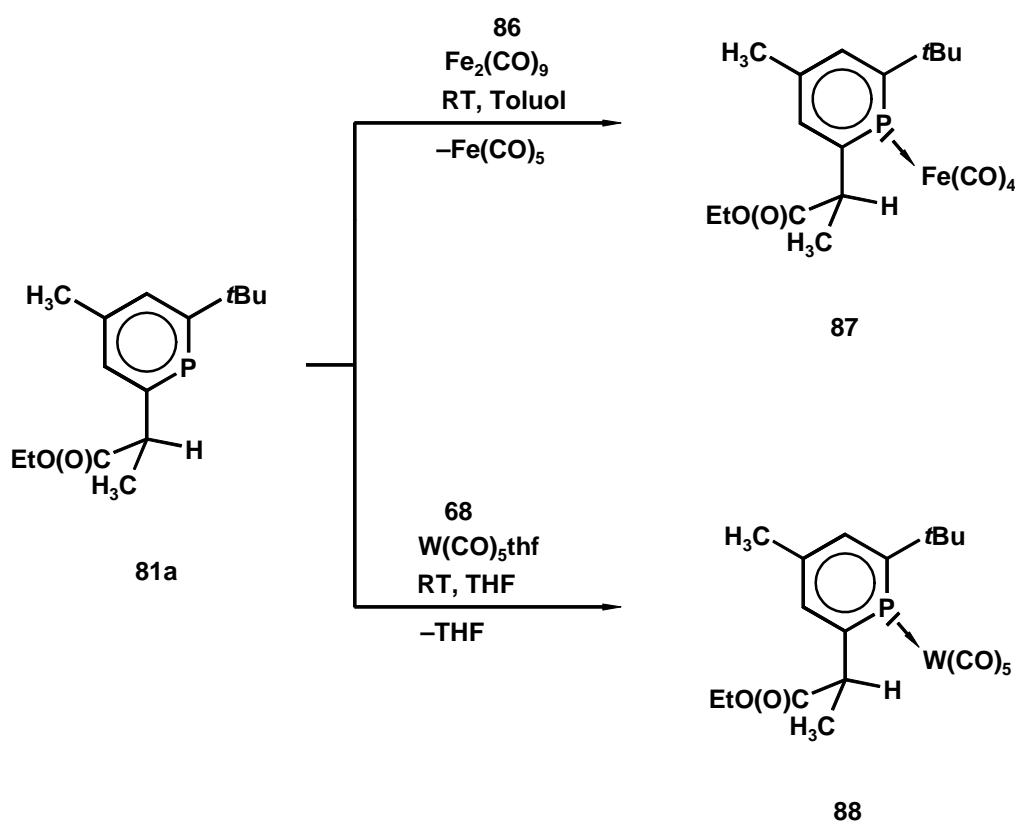
Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Umsetzungen von 1-Adamantylphosphaalkin mit Vinylallenen, die zu Tricyclooctenen führen, reagiert **6c** mit **71c** zum Phosphinin **81b**. Auch mit Mesitylphosphaalkin erhält man direkt die aromatische Verbindung **81c**. In beiden Fällen kann die Bildung einer Zwischenstufe nicht beobachtet werden.



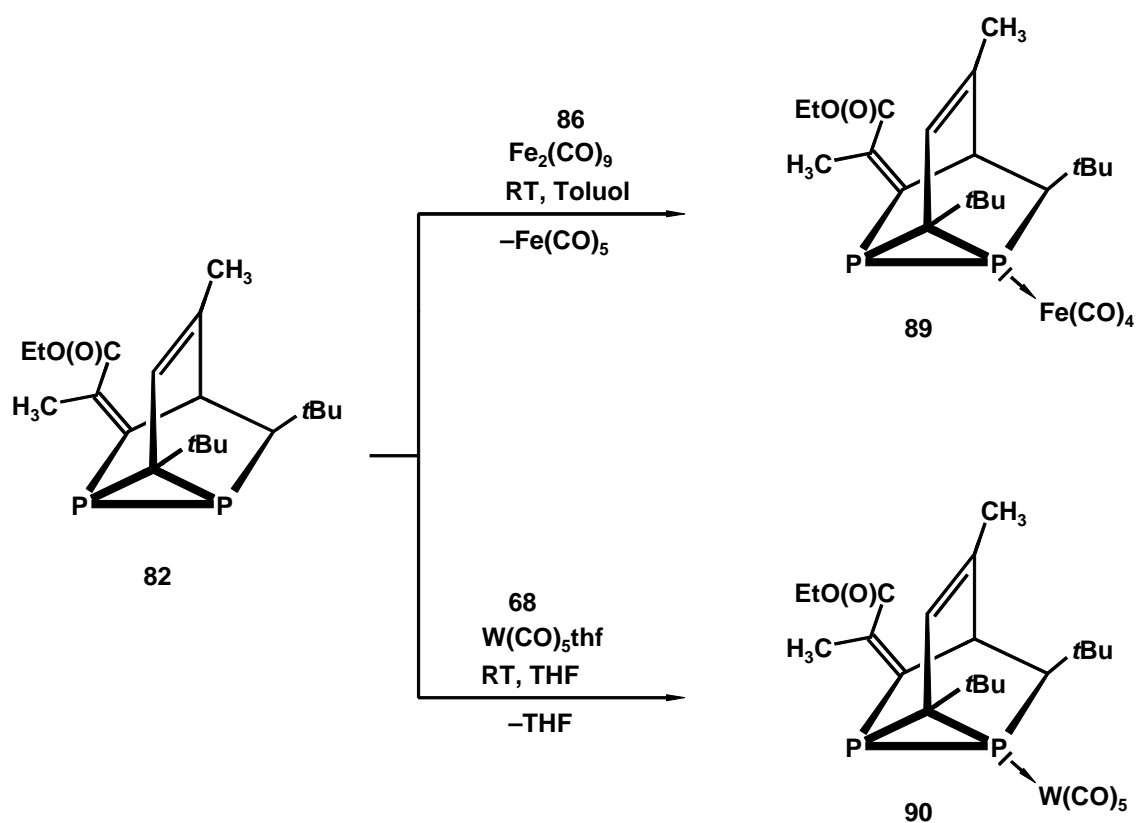
R = Mes, 1-Ad

4.2.4 Ligandverhalten des Phosphinins 81a und des Tricyclooctens 82

Die Komplexierung von λ^3 -Phosphininen mit 16-Valenzelektronen-Übergangsmetallfragmenten ist bereits bekannt. Trotz sterisch aufwendigen Substituenten in 2- und 6-Position findet man eine η^1 -Koordinations von Tetracarbonylisen oder Pentacarbonylwolfram an **62a**.



Wie bereits *Nachbauer* in unserem Arbeitskreis zeigen konnte, bilden 16-Valenzelektronen-Übergangsmetallcarbonylfragmente der 6. Gruppe geeignete Liganden zur Komplexierung des lone pairs am Phosphoratom P7 der Tricyclooctene. Dieses Reaktionsverhalten kann hier auch auf in 2-, 6- und 8-Position sterisch aufwendig substituierte Tricyclooctene angewendet werden. Aufgrund des sp^2 -Kohlenstoffatoms in direkter Nachbarschaft zu P7 erfolgt nun jedoch die η^1 -Komplexierung erstmals am Phosphoratom P1.



Die Einkristallstrukturanalyse des Komplexes **90** bestätigt die tricyclische Konstitution sowie die oktaedrische Koordinationsgeometrie am Wolfram mit axialer Position des Polycyclus.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8 der Firma Messer Griesheim, Reinheit > 99.998%, getrocknet über Phosphorpentoxid) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift [97] absolutiert, unter Argon destilliert und aufbewahrt. Das für die Säulenchromatographie verwendete Adsorbens Kieselgel (Korngröße 63-200 μm) wurde 1d am Ölpumpenvakuum bei 220°C ausgeheizt und anschließend mit argongesättigtem Wasser deaktiviert (4%, Brockmann-Aktivität II).

Zur Durchführung der Experimente sowie zur spektroskopischen und analytischen Untersuchung der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Geräte verwendet:

Druckreaktionen: Einseitig zugeschmolzene Glasrohre (3·10 cm, Wandstärke 2 mm) mit Schraubgewinde, Teflonverschluß und seitlichem Teflonhahn (Rotaflo); geprüfte Druckfestigkeit: 200°C/10 bar.

Kugelrohrdestillationen: Kugelrohrdestillationsapparatur Büchi GKR 50; die angegebenen Temperaturen entsprechen denen des Heizmantels.

Bestrahlungen: Photolyseapparaturen aus Pyrexglas ($\lambda \geq 280 \text{ nm}$); Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W Philips).

Chromatographie: Präparative Säulenchromatographie, wassergekühlte Glassäulen, Säulenlänge 25 cm, Säulendurchmesser 2 cm, die als Laufmittel verwendeten Lösungsmittel(gemische) werden an den entsprechenden Stellen angeführt. Die Trennwirkung der Adsorptionsmittel wurde vorher mittels Dünnschichtchromatographie (Fluoreszenzindikator, $\lambda = 254 \text{ nm}$) überprüft.

- Elementaranalysen:** Perkin-Elmer Elemental Analyser EA 240 und 2400 CHN.
- Massenspektrometrie:** Finnigan MAT 90; die Intensitäten werden in % bezogen auf den Basispeak angegeben; Peakzuordnung unter Berücksichtigung des häufigsten Isotops der Elemente.
- IR-Spektroskopie:** Perkin-Elmer 16 PC FT-IR.
Die Angaben der IR-Daten erfolgen in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ [cm^{-1}].
- ^1H -NMR-Spektroskopie:** Bruker AC 200 (200.06 MHz),
Bruker AMX 400 (400.13 MHz),
Lösungsmittel als interner Standard.
- ^{13}C -NMR-Spektroskopie:** Bruker AC 200 (50.32 MHz),
Bruker AMX 400 (100.64 MHz),
Lösungsmittel als interner Standard.
- ^{31}P -NMR-Spektroskopie:** Bruker AC 200 (80.82 MHz),
Bruker AMX 400 (161.64 MHz),
85 %ige Phosphorsäure als externer Standard.

Allen Angaben zur chemischen Verschiebung liegt die δ -Skala zugrunde. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben.

Zur Charakterisierung der Spinmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, h = Heptett, m = Multiplett, p = pseudo,
b = breit.

5.2 Ausgangsverbindungen

Nach Literaturvorschrift synthetisierte Ausgangsverbindungen:

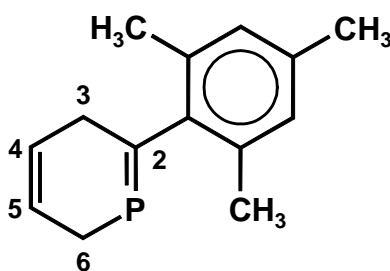
Nr.	Verbindung	Literatur
6a	2,2-Dimethylpropylidiphosphan	[98]
6c	1-Adamantylmethylidiphosphan	[98]
6d	Mesitylmethylidiphosphan	[15]
71a	2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien	[99]
71b	5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien	[99]
71c	Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat	[100]

Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren handelsübliche Präparate.

5.3 Umsetzung von 1,3-Butadien mit Mesitylphosphaalkin

5.3.1 Darstellung des Phosphacyclohexa-1,4-diens 60b

2-Mesityl-1-phosphacyclohexa-1,4-dien (60b)



Ansatz: 0.540 g (10 mmol) 1,3-Butadien (**33a**)
 0.162 g (1 mmol) Mesitylmethylidiphosphan (**6d**)

Solvens: 3 ml Toluol

Reaktionsbed.: In ein Druckschlenkrohr wird bei -78°C das 1,3-Butadien (**33a**) einkondensiert. Nach der Zugabe einer Lösung des Mesitylmethylidiphosphans (**6d**) in Toluol thermolysiert man das Reaktionsgemisch bei 55°C über einen Zeitraum von 2d. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes 1,3-Butadien (**33a**) im Ölpumpenvakuum entfernt. Eine Aufreinigung des erhaltenen orangefarbenen Rohprodukts (etwa 75%) ist weder destillativ noch säulenchromatographisch oder durch Kristallisation zu erzielen.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta =$	2.12	(s, 3H, CH_3 - <i>para</i>)
	2.22	(s, 6H, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho'</i>)
	2.34-2.40	(m, 2H, CH_2)
	2.82-2.89	(m, 2H, CH_2)
	5.66-5.72	(m, 2H, 2·CH)
	6.71	(s, 2H, Mes)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$

20.3	(s, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho'</i>)
21.0	(s, CH_3 - <i>para</i>)
26.0	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 42.4$ Hz, CH_26)
37.1	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 11.9$ Hz, CH_23)
122.2	(d, $J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, CH)
126.3	(d, $J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, CH)
128.8	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>meta</i>)
134.4	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 9.1$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ortho</i>)
136.2	(d, $^5J_{\text{C,P}} = 1.4$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>para</i>)
141.3	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 20.5$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ipso</i>)
194.3	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 37.2$ Hz, C2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$ 215.7 (s)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

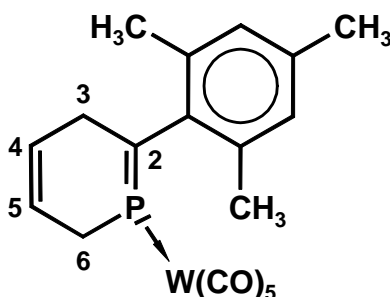
m/z = 216	100%	$[\text{M}]^+$
201	17%	$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$
162	61%	$[\text{MesCP}]^+$
147	34%	$[\text{MesCP}-\text{CH}_3]^+$
119	56%	$[\text{Mes}]^+$
91	27%	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$
77	6%	$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$

5.3.2 Komplexierung des Phosphacyclohexadiens 60b

1- η^1 -(2-Mesityl-1-phosphacyclohexa-1,4-dien)pentacarbonylwolfram (69)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pentacarbonylwolframkomplexen:

In einer Bestrahlungsapparatur löst man das Hexacarbonylwolfram (67) in 55 ml Tetrahydrofuran und bestrahlt die Lösung unter Wasserkühlung 25 Minuten (HPK 125 W Philips). Die anfangs farblose Lösung verfärbt sich während der Bestrahlung nach gelb, wobei unter CO-Entwicklung der $W(CO)_5thf$ -Komplex 68 gebildet wird. Zu dieser Lösung wird dann direkt die zu komplexierende Verbindung gegeben.



- Ansatz:** 0.387g (1.1 mmol) Hexacarbonylwolfram (67)
0.216 g (1 mmol) 2-Mesityl-1-phosphacyclohexa-1,4-dien (60b)
(Rohprodukt)
- Solvens:** 60 ml THF
- Reaktionsbed.:** Die frisch hergestellte $W(CO)_5thf$ -Lösung wird zu einer Lösung des 2-Mesityl-1-phosphacyclohexa-1,4-diens in 5 ml THF zugegeben und für 5h bei RT gerührt.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene ölige Rückstand in wenig Pentan gelöst und an Kieselgel säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säulenlänge: 30 cm, Säulendurchmesser: 1.8 cm).

Mit Pentan wird zunächst das überschüssige $W(CO)_6$, danach als gelbe Fraktion die Verbindung **69** eluiert. Aus Pentan kristallisiert **69** bei $2^\circ C$ in Form blaßgelber Kristalle aus.

Ausbeute: 0.340 g (63%), blaßgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: $97^\circ C$

1H -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	2.10	(s, 6H CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>)
	2.11	(s, 3H, CH_3 - <i>para</i>)
	2.40-2.48	(m, 2H, CH_2)
	2.63-2.75	(m, 2H, CH_2)
	5.17-5.26	(m, 1H, CH)
	5.40-5.46	(m, 1H, CH)
	6.77	(s, 2H, Mes)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	19.6	(s, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>)
	21.0	(s, CH_3 - <i>para</i>)
	31.4	(d, $^2J_{C,P} = 2.6$ Hz, C3)
	37.5	(d, $^1J_{C,P} = 9.3$ Hz, C6)
	120.3	(d, $^3J_{C,P} = 8.5$ Hz, C4 oder C5)
	125.4	(d, $^2J_{C,P} = 11.9$ Hz, C4 oder C5)
	129.2	(s, $C_{arom.}$ - <i>meta</i>)
	134.9	(d, $^2J_{C,P} = 12.7$ Hz, $C_{arom.}$ - <i>ipso</i>)
	137.7	(s, $C_{arom.}$ - <i>para</i>)
	137.9	(d, $^3J_{C,P} = 3.4$ Hz, $C_{arom.}$ - <i>ortho</i>)
	181.4	(d, $^1J_{C,P} = 47.5$ Hz, C2)
	194.5	(d, $^2J_{C,P} = 9.8$ Hz, $^1J_{C,W} = 124.2$ Hz, CO-äq.)
	198.8	(d, $^2J_{C,P} = 28.8$ Hz, $^1J_{C,W} = 45.8$ Hz, CO-ax.)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$ 170.0 (s, $^1J_{P,W} = 259.6$ Hz)

EI-MS: (70 eV; 57°C Quelltemperatur)

m/z = 540	25%	[M] ⁺
484	16%	[M-2CO] ⁺
456	17%	[M-3CO] ⁺
428	27%	[M-4CO] ⁺
400	21%	[M-5CO] ⁺
393	11%	[M-CO-Mes] ⁺
214	14%	[C ₁₄ H ₁₅ P] ⁺
199	13%	[C ₁₃ H ₁₂ P] ⁺
91	19%	[C ₇ H ₇] ⁺
84	100%	[C ₄ H ₅ P] ⁺
77	15%	[C ₆ H ₅] ⁺
69	48%	[C ₃ H ₂ P] ⁺
56	47%	[C ₄ H ₆] ⁺
55	75%	[C ₄ H ₅] ⁺
54	28%	[C ₄ H ₄] ⁺

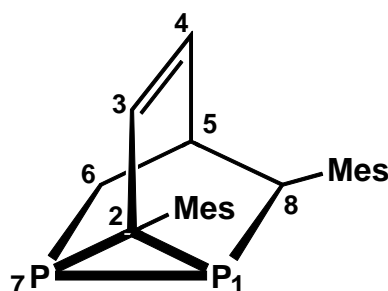
IR (Et₂O): $\bar{\nu}$ = 3030-2860, 2076 (CO), 1992 (CO), 1963 (CO), 1668, 1611, 1567, 1467, 1463, 1559, 1263, 1164, 1005, 849

CHN-Analyse: C₁₉H₁₇O₅PW (540.16 g/mol)

ber.:	C 42.25%	H 3.17%
gef.:	C 41.79%	H 3.15%

5.3.3 Bildung des Tricyclooctens **62b**

2,8-Dimesityl-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**62b**)



Ansatz: 0.100 g (0.62 mmol) Mesitylmethylidinphosphan (**6d**)
0.134 g (0.62 mmol) 2-Mesityl-1-phosphacyclohexa-1,4-dien (**60b**)

Solvens: 3 ml Toluol

Reaktionsbed.: Zu dem in Toluol gelösten Phosphacyclohexa-1,4-dien **60b** gibt man die äquimolare Menge an Mesitylphosphaalkin **6d**. Die Reaktionslösung wird 8d auf 55°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum.

Aufarbeitung: Eine weitere Aufreinigung des orangefarbenen öligen Rückstands durch Kugelrohrdestillation (50 - 250°C/10⁻³ mbar) oder durch Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan/Diethylether) war aufgrund unspezifischer Zersetzung nicht möglich.

Ausbeute: 0.197 g (52%), gelbes Öl

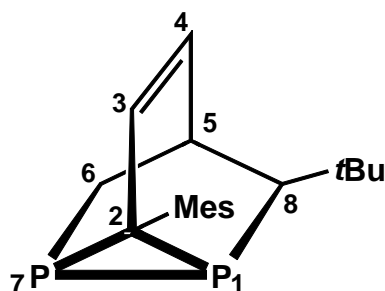
³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -168.0 (d, ¹J_{P,P} = 158.3 Hz, P1 oder P7)
-163.1 (d, ¹J_{P,P} = 158.3 Hz, P1 oder P7)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z = 378	43%	[M] ⁺
363	13%	[M-CH ₃] ⁺
216	100%	[M-MesCP] ⁺
162	45%	[MesCP] ⁺
119	14%	[Mes] ⁺
91	17%	[C ₇ H ₇] ⁺
77	11%	[C ₆ H ₅] ⁺

5.3.4 Bildung eines gemischt substituierten Tricyclooctens

8-*tert*-Butyl-2-mesityl-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**62c**)



Ansatz: 0.500 g (5 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**6a**)
 0.216 g (1 mmol) 2-Mesityl-1-phosphacyclohexa-1,4-dien (**60b**)

Solvens: 3 ml Toluol

Reaktionsbed.: Zu dem in Toluol gelösten Phosphacyclohexa-1,4-dien **60b** gibt man die fünffache Menge an *tert*-Butylphosphaalkin **6a**. Die Reaktionslösung wird 1d auf 55°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphaalkin im Vakuum. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstands liefert **62c** als gelbes Öl.

Ausbeute: 0.164 g (52%), gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.88	(m, 1H, H6)	
		1.02	(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	
		1.13	(m, 1H, H6')	
		1.30	(pt, $J = 1.4$ Hz, 1H, H8)	
		2.23	(s, 3H, CH_3 , Mes)	
		2.40	(m, 1H, H5)	
		2.44	(s, 3H, CH_3 , Mes)	
		2.71	(s, 3H, CH_3 , Mes)	
		5.39	(pt, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, H4)	
		5.89	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, H3)	
		6.71	(s, 1H, Mes)	
		6.80	(s, 1H, Mes)	
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	21.5	(s, CH_3 - <i>para</i>)
			22.7	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 18.9$ Hz, CH_3 - <i>ortho</i>)
		23.6	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 21.7$ Hz, CH_3 - <i>ortho</i>)	
		30.7	(dd, $^2J_{\text{C,P}} = 3.0$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 1.0$ Hz, C5)	
		32.0	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.4$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)	
		32.2	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 45.4$ Hz, C6)	
		32.4	(dd, $^1J_{\text{C,P}} = 46.2$ Hz, $^1J_{\text{C,P}} = 39.4$ Hz, C2)	
		33.3	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 9.2$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)	
		61.5	(dd, $^1J_{\text{C,P}} = 51.2$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 3.4$ Hz, C8)	
		122.8	(s, C3 oder C4)	
		125.6	(s, C3 oder C4)	
		130.3	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>meta</i>)	
		130.4	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>meta</i>)	
		136.1	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>para</i>)	
		137.5	(pt, $^2J_{\text{C,P}} = ^2J_{\text{C,P}} = 10.0$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ipso</i>)	
		138.3	(dd, $^3J_{\text{C,P}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.0$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ortho</i>)	
		140.0	(dd, $^3J_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 4.0$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ortho</i>)	

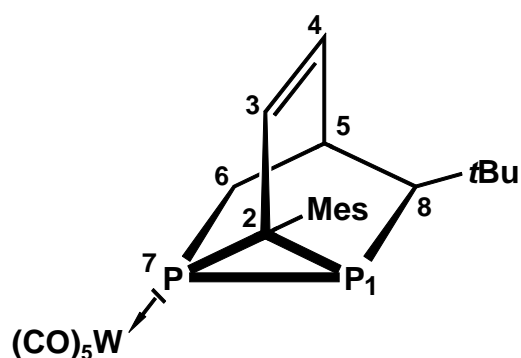
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -177.9$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 153.2$ Hz, P1 oder P7)
 -172.0 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 153.2$ Hz, P1 oder P7)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z = 316	100%	$[\text{M}]^+$
259	18%	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
216	17%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}]^+$
215	55%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{P}]^+$
162	14%	$[\text{MesCP}]^+$
99	26%	$[\text{C}_3\text{HP}_2]^+$
91	29%	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$
57	20%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

5.3.5 Komplexierung von 62c mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram

7- η^1 -(8-*tert*-Butyl-2-mesityl-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]-oct-3-en)pentacarbonyl-wolfram (70)



Ansatz: 0.387 g (1.1 mmol) Hexacarbonylwolfram (67)

0.316 g (1 mmol) Tricyclus 62c

Solvens: 60 ml THF

Reaktionsbed.: Eine frisch hergestellte $W(CO)_5thf$ -Lösung (siehe Kapitel 5.3.2) wird zu einer Lösung des Tricyclus **62c** in 5 ml THF zugegeben und für 5h bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene gelbe Feststoff in wenig Pentan gelöst und an Kieselgel säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säulenlänge: 30 cm, Säulendurchmesser: 1.8 cm). Mit Pentan wird zunächst das überschüssige $W(CO)_6$, danach als gelbe Fraktion die Verbindung **70** eluiert. Aus Pentan kristallisiert **70** bei 2°C in Form blaßgelber Kristalle aus.

Ausbeute: 0.339 g (53%), blaßgelbe Kristalle

1H -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	0.85	(s, 9H, $C(CH_3)_3$)
	1.17	(bd, $^2J_{H,H} = 13.8$ Hz, 1H, H6)
	1.38	(ddd, $^2J_{H,H} = 13.8$ Hz, $J = 4.6$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1H, H6')
	1.44	(m, 1H, H8)
	2.12	(s, 3H, CH_3 , Mes)
	2.36	(s, 3H, CH_3 , Mes)
	2.40	(m, 1H, H5)
	2.59	(s, 3H, CH_3 , Mes)
	5.20	(dpt, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $J = 4.1$ Hz, 1H, H4)
	5.70	(dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 1H, H3)
	6.70	(s, 1H, Mes)
	6.89	(s, 1H, Mes)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	20.7	(s, CH_3 - <i>para</i>)
	23.9	(dd, $^4J_{C,P} = 4.4$ Hz, $^4J_{C,P} = 1.8$ Hz, CH_3 - <i>ortho</i>)
	24.0	(d, $^4J_{C,P} = 28.5$ Hz, CH_3 - <i>ortho</i>)
	31.5	(d, $^3J_{C,P} = 6.4$ Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$)
	32.8	(dd, $^1J_{C,P} = 45.0$ Hz, $^1J_{C,P} = 15.3$ Hz, C2)

33.2	(dd, $^2J_{C,P} = 8.8$ Hz, $^3J_{C,P} = 4.4$ Hz, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$)
33.5	(dd, $^2J_{C,P} = 7.0$ Hz, $^2J_{C,P} = 3.0$ Hz, C5)
35.8	(dd, $^1J_{C,P} = 5.0$ Hz, $^2J_{C,P} = 2.2$ Hz, C6)
61.3	(d, $^1J_{C,P} = 48.6$ Hz, C8)
122.9	(dd, $^2J_{C,P} = 5.2$ Hz, $^2J_{C,P} = 2.0$ Hz, C3)
130.6	(d, $J_{C,P} = 4.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ oder C4)
131.2	(d, $J_{C,P} = 1.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ oder C4)
131.3	(d, $J_{C,P} = 0.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ oder C4)
134.0	(d, $J_{C,P} = 9.2$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
137.3	(d, $J_{C,P} = 6.4$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
137.4	(d, $J_{C,P} = 2.4$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
140.0	(dd, $J_{C,P} = 5.6$ Hz, $J_{C,P} = 4.8$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
195.7	(dd, $^2J_{C,P} = 7.2$ Hz, $^3J_{C,P} = 1.6$ Hz, $^1J_{C,W} = 134.5$ Hz, CO-äq.)
198.0	(d, $^2J_{C,P} = 31.3$ Hz, CO-ax.)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta =$	
-180.9	(d, $^1J_{P,P} = 150.1$ Hz, P1)
-128.5	(d, $^1J_{P,P} = 150.1$ Hz, $^1J_{P,W} = 245.4$ Hz, P7)

EI-MS: (70 eV; 57°C Quellentemperatur)

m/z = 640	4%	$[\text{M}]^+$
612	78%	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
584	29%	$[\text{M}-2\text{CO}]^+$
556	85%	$[\text{M}-3\text{CO}]^+$
540	94%	$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{W}(\text{CO})_5]^+$
500	75%	$[\text{M}-5\text{CO}]^+$
484	52%	$[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{W}]^+$
456	44%	$[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{W}]^+$
428	90%	$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{W}]^+$
426	100%	$[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{W}]^+$
398	99%	$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{W}]^+$
316	47%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$

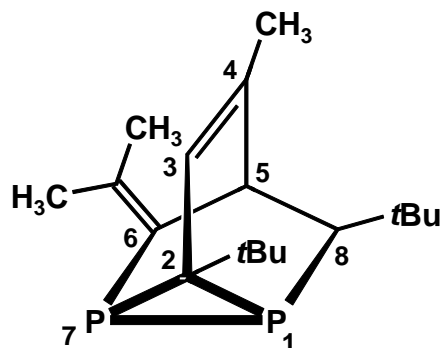
215	16%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{P}]^+$
214	10%	$[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{P}]^+$

IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 3030, 2959, 2930, 2865, 2075 (CO), 1989 (CO), 1959 (CO), 1667, 1611, 1474, 1464, 1445, 1377, 1366, 1233

5.4 Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien mit Phosphaalkinen

5.4.1 Umsetzung mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**)

2,8-Di-*tert*-butyl-4-methyl-6-*iso*-propyliden-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (72a**)**



Ansatz: 0.108 g (1 mmol) 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien (**71a**)
0.200 g (2 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**6a**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Vinylallens **71a** in Pentan gibt man einen Überschuß an Phosphaalkin **6a**. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2d bei 90°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation, welche **72a** als blaßgelbes Öl liefert.

Ausbeute: 0.256 g (83%), blaßgelbes Öl

Siedepunkt: 230°C, 10⁻² mbar

¹H-NMR (C₆D₆):

$\delta =$	1.00	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
	1.12	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
	1.34	(pt, ² J _{H,P} = ³ J _{H,H} = 3.3 Hz, 1H, H8)
	1.63	(s, 3H, CH ₃)
	1.83	(s, 3H, CH ₃)
	2.00	(s, 3H, CH ₃)
	3.55	(m, 1H, H5)
	5.95	(s, 1H, H3)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

$\delta =$	22.3	(d, ³ J _{C,P} = 4.8 Hz, CH ₃ - <i>trans</i>)
	23.0	(s, C4- <u>CH</u> ₃)
	25.4	(d, ³ J _{C,P} = 29.7 Hz, CH ₃ - <i>cis</i>)
	29.3	(pt, ³ J _{C,P} = ³ J _{C,P} = 6.8 Hz, C2-C(<u>CH</u> ₃) ₃)
	30.6	(d, ³ J _{C,P} = 7.2 Hz, C8-C(<u>CH</u> ₃) ₃)
	33.5	(d, ² J _{C,P} = 8.8 Hz, C8- <u>C</u> (CH ₃) ₃)
	35.0	(pt, ² J _{C,P} = ² J _{C,P} = 10.6 Hz, C2- <u>C</u> (CH ₃) ₃)
	42.4	(dd, ² J _{C,P} = 2.8 Hz, ² J _{C,P} = 2.0 Hz, C5)
	47.3	(dd, ¹ J _{C,P} = 50.0 Hz, ¹ J _{C,P} = 48.2 Hz, C2)
	55.5	(dd, ¹ J _{C,P} = 43.2 Hz, ² J _{C,P} = 3.8 Hz, C8)
	122.5	(pt, ² J _{C,P} = ² J _{C,P} = 1.6 Hz, C3)
	129.6	(d, ³ J _{C,P} = 2.0 Hz, C4)
	137.4	(d, ² J _{C,P} = 27.7 Hz, <u>C</u> (CH ₃) ₂)
	140.7	(dd, ¹ J _{C,P} = 43.4 Hz, ² J _{C,P} = 1.6 Hz, C6)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -198.8$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 148.3$ Hz, P1 oder P7)
 -173.7 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 148.3$ Hz, P1 oder P7)

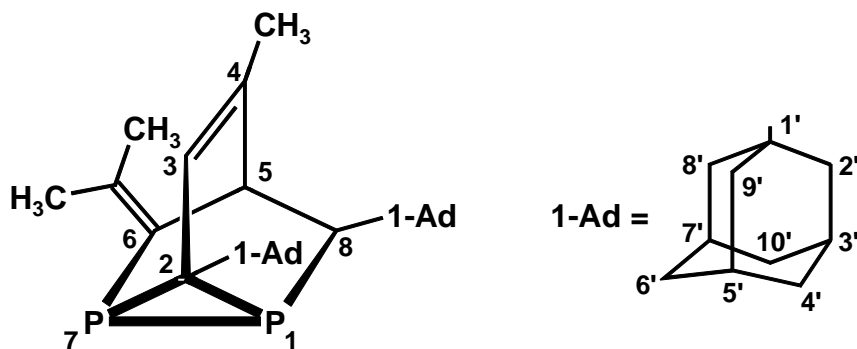
EI-MS: (70 eV; 200°C Quelltemperatur)

m/z = 308	64%	$[\text{M}]^+$
210	29%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{P}]^+$
208	18%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}]^+$
207	100%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{P}]^+$
169	16%	$[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
153	30%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{P}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
151	78%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
111	19%	$[\text{C}_6\text{H}_8\text{P}]^+$
57	46%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} = 3029, 2954, 2906, 2865, 1647, 1628, 1596, 1473, 1464, 1443,$
 $1413, 1261, 1234, 1186$

5.4.2 Umsetzung mit 1-Adamantylphosphaalkin (6c)

2,8-Di-(1-adamantyl)-4-methyl-6-*iso*-propyliden-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en
 (72b)



Ansatz:	0.108 g (1 mmol)	2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien (71a)
	0.356 g (2 mmol)	1-Adamantylmethylidinphosphan (6c)
Solvens:	6 ml Pentan	
Reaktionsbed.:	Zu einer Lösung zweier Äquivalente des Phosphaalkins 6c in Pentan gibt man ein Äquivalent an Vinylallen 71a in Pentan. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2d bei 110°C rühren.	
Aufarbeitung:	Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den öligen Rückstand in wenig Pentan auf. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) eluiert man mittels Pentan die Verbindung 72b als farbloses Öl.	
Ausbeute:	0.353 g (76%), farbloses Öl	
Siedepunkt:	200°C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar	
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	
	1.28	(pt, $^2J_{\text{H,P}} = ^3J_{\text{H,H}} = 3.2$ Hz, 1H, H8)
	1.62	(bs, 18H, Adamantyl)
	1.70	(s, 3H, CH_3)
	1.91	(bs, 12H, Adamantyl)
	1.93	(s, 3H, CH_3)
	2.06	(s, 3H, CH_3)
	3.68	(m, 1H, H5)
	6.05	(s, 1H, H3)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	
	22.3	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 4.4$ Hz, CH_3 - <i>trans</i>)
	23.2	(s, C4- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
	25.4	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 30.1$ Hz, CH_3 - <i>cis</i>)
	29.2	(bs, 2·(C3', C5', C7'))

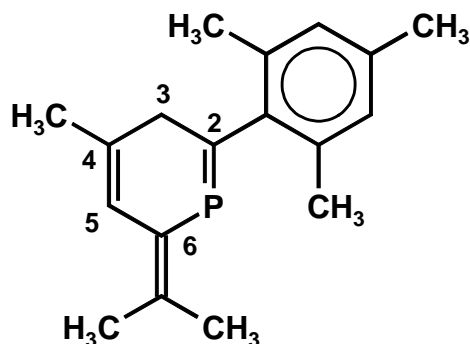
35.8	(d, $^2J_{C,P} = 8.0$ Hz, C8- <u>C1'</u>)
36.7	(pt, $^2J_{C,P} = ^2J_{C,P} = 9.6$ Hz, C2- <u>C1'</u>)
37.3	(s, C4', C6', C10')
37.5	(s, C4', C6', C10')
40.9	(pt, $^2J_{C,P} = ^2J_{C,P} = 2.0$ Hz, C5)
42.0	(pt, $^3J_{C,P} = ^3J_{C,P} = 7.2$ Hz, C2-(<u>C2'</u> , <u>C8'</u> , <u>C9'</u>))
43.4	(d, $^3J_{C,P} = 7.6$ Hz, C8-(<u>C2'</u> , <u>C8'</u> , <u>C9'</u>))
48.7	(dd, $^1J_{C,P} = 49.8$ Hz, $^1J_{C,P} = 42.6$ Hz, C2)
56.6	(dd, $^1J_{C,P} = 43.8$ Hz, $^2J_{C,P} = 3.6$ Hz, C8)
121.4	(pt, $^2J_{C,P} = ^2J_{C,P} = 1.6$ Hz, C3)
129.6	(d, $^3J_{C,P} = 2.4$ Hz, C4)
137.3	(d, $^2J_{C,P} = 28.1$ Hz, <u>C(CH₃)₂</u>)
140.4	(d, $^1J_{C,P} = 44.6$ Hz, C6)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C ₆ D ₆): $\delta =$	-206.3	(d, $^1J_{P,P} = 148.8$ Hz, P1 oder P7)
	-180.9	(d, $^1J_{P,P} = 148.8$ Hz, P1 oder P7)

5.4.3 Umsetzung mit Mesitylphosphaalkin (6d)

Je nach Reaktionsführung können bei der Umsetzung von 2,5-Dimethylhexa-1,3,4-trien mit Mesitylphosphaalkin zwei verschiedene Produkte entstehen:

2-Mesityl-4-methyl-6-*iso*-propyliden-1-phosphacyclohexa-1,4-dien (73)



- Ansatz:** 0.108 g (1 mmol) 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien (**71a**)
0.162 g (1 mmol) Mesitylmethylidinphosphan (**6d**)
- Solvens:** 6 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer Lösung des Phosphaalkins **6d** in Pentan gibt man die äquimolare Menge an Vinylallen **71a** in Pentan. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 1d bei 60°C rühren.
- Aufarbeitung:** Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Versuch der Aufreinigung von **73** durch Säulenchromatographie oder Kugelrohrdestillation führt sowohl zur Umlagerung in das Phosphinin **74** als auch zu unspezifischer Zersetzung.
- Ausbeute:** 0.221 g (82%), blaßgelbes Öl
- $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):**
- | | | |
|------------|------|---|
| $\delta =$ | 1.66 | (s, 3H, CH_3) |
| | 1.74 | (s, 3H, CH_3) |
| | 2.11 | (s, 3H, CH_3) |
| | 2.17 | (s, 3H, CH_3) |
| | 2.27 | (s, 6H, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>) |
| | 2.99 | (d, $^3J_{\text{H,P}} = 15.7$ Hz, 2H, CH_2) |
| | 6.46 | (s, 1H, H5) |
| | 6.84 | (s, 2H, Mes) |
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):**
- | | | |
|------------|-------|--|
| $\delta =$ | 20.2 | (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.6$ Hz, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>) |
| | 20.7 | (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.6$ Hz, CH_3 - <i>trans</i>) |
| | 21.0 | (s, CH_3) |
| | 22.6 | (d, $^3J_{\text{C,P}} = 34.1$ Hz, CH_3 - <i>cis</i>) |
| | 24.8 | (s, CH_3) |
| | 42.7 | (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.1$ Hz, CH_2) |
| | 120.3 | (s, C5) |

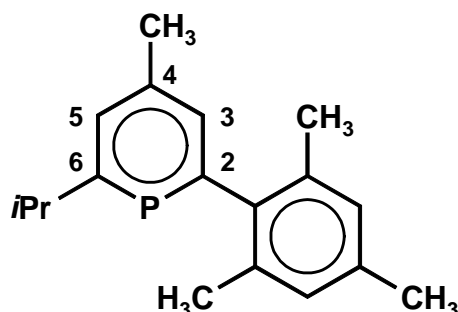
128.9	(s, C _{arom.} - <i>meta</i>)
133.7	(s, C4)
134.9	(d, ³ J _{C,P} = 8.8 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i>)
136.4	(d, ⁵ J _{C,P} = 1.2 Hz, C _{arom.} - <i>para</i>)
137.3	(d, ² J _{C,P} = 12.9 Hz, C(CH ₃) ₂)
140.8	(d, J _{C,P} = 21.7 Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> oder C6)
141.0	(d, J _{C,P} = 20.9 Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> oder C6)
185.7	(d, ¹ J _{C,P} = 30.9 Hz, C2)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 194.1 (s)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z = 270	13%	[M] ⁺
255	7%	[M-CH ₃] ⁺
227	7%	[M-2CH ₃ -CH] ⁺
155	14%	[C ₁₀ H ₄ P] ⁺
99	100%	[C ₅ H ₈ P] ⁺
69	25%	[C ₃ H ₂ P] ⁺
57	60%	[C ₂ H ₂ P] ⁺
55	34%	[C ₄ H ₇] ⁺
43	32%	[C ₃ H ₇] ⁺
41	54%	[C ₃ H ₅] ⁺

IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 2967, 2912, 2854, 1609, 1556, 1445, 1376, 1244, 1208

2-Mesityl-4-methyl-6-*iso*-propyl- λ^3 -phosphinin (74)

Ansatz: 0.108 g (1 mmol) 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien (**71a**)

0.162 g (1 mmol) Mesitylmethylidinphosphan (**6d**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: In einem Druckschlenkrohr erhitzt man das Phosphaalkin **6d** und die äquimolare Menge an Vinylallen **71a** in Pentan über einen Zeitraum von 2d auf 60°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum.

Aufarbeitung: Den öligen Rückstand nimmt man in wenig Pentan auf. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) eluiert man mittels Pentan Verbindung **74** als hellgelbes Öl. Alternativ kann **74** auch durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt werden.

Ausbeute: 0.146 g (54%), hellgelbes Öl

Siedepunkt: 200°C, $7 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta =$	1.34	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)
	2.12	(s, 6H, CH_3 -ortho, ortho)
	2.14	(s, 3H, CH_3)

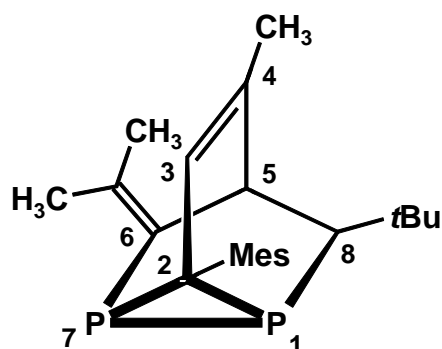
	2.21	(s, 3H, CH ₃)
	3.22	(dh, ³ J _{H,P} = 11.3 Hz, ³ J _{H,H} = 7.0 Hz, 1H, CH(CH ₃) ₂)
	6.87	(s, 2H, Mes)
	7.16	(unter LM-Signal, 1H, H3 oder H5)
	7.75	(d, ³ J _{H,P} = 6.3 Hz, 1H, H3 oder H5)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆): δ =	21.1	(s, CH ₃ - <i>para</i>)
	21.7	(s, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ')
	23.5	(d, ⁴ J _{C,P} = 2.4 Hz, C4-CH ₃)
	26.0	(d, ³ J _{C,P} = 10.1 Hz, CH(CH ₃) ₂)
	38.0	(d, ² J _{C,P} = 29.1 Hz, CH(CH ₃) ₂)
	128.7	(d, ⁴ J _{C,P} = 0.7 Hz, C _{arom.} - <i>meta</i> , Mes)
	131.9	(d, ² J _{C,P} = 12.8 Hz, C3 oder C5)
	134.7	(d, ² J _{C,P} = 11.4 Hz, C3 oder C5)
	135.4	(d, ³ J _{C,P} = 5.2 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> , Mes)
	136.4	(d, ⁵ J _{C,P} = 1.4 Hz, C _{arom.} - <i>para</i> , Mes)
	140.4	(d, ³ J _{C,P} = 14.6 Hz, C4)
	140.8	(d, ² J _{C,P} = 20.8 Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> , Mes)
	172.6	(d, ¹ J _{C,P} = 51.3 Hz, C2 oder C6)
	183.2	(d, ¹ J _{C,P} = 57.2 Hz, C2 oder C6)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆): δ =	185.0	(s)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	270	100%	[M] ⁺
	255	46%	[M-CH ₃] ⁺
	227	40%	[M-C ₃ H ₇] ⁺
	119	16%	[Mes] ⁺
	117	18%	[C ₇ H ₂ P] ⁺
	91	10%	[C ₇ H ₇] ⁺

5.4.4 Folgereaktion zum gemischt substituierten Tricycloocten 72c

8-tert-Butyl-2-mesityl-4-methyl-6-iso-propyliden-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (72c)



- Ansatz:** 0.270 g (1 mmol) 2-Mesityl-4-methyl-6-*iso*-propyliden-4-methylphosphacyclohexa-1,4-dien (**73**)
0.200 g (2 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**6a**)
- Solvens:** 6 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Das in Pentan gelöste Phosphacyclohexa-1,4-dien **73** wird in einem Druckschlenkrohr mit einem Überschuß an Phosphaalkin **6a** versetzt. Nach 1d Rühren bei 60°C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum.
- Aufarbeitung:** Die nachfolgende säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) mit einem Pentan/Ether-Gemisch im Verhältnis 100:1 liefert die Verbindung **72c** als hellgelbes Öl.
- Ausbeute:** 0.178 g (48%), hellgelbes Öl

$^1\text{H-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$	$\delta =$	1.07	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
		1.49	(m, 1H, H8)
		1.68	(s, 3H, CH ₃)
		1.77	(d, $^4J_{\text{H,P}} = 1.2$ Hz, 3H, CH ₃)
		2.09	(s, 3H, CH ₃)
		2.15	(s, 3H, CH ₃)
		2.61	(s, 3H, CH ₃ , Mes)
		2.80	(s, 3H, CH ₃ , Mes)
		3.63	(m, 1H, H5)
		5.60	(s, 1H, H3)
		6.80	(s, 1H, Mes)
	6.84	(s, 1H, Mes)	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$	$\delta =$	20.1	(s, CH ₃)
		22.5	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 4.4$ Hz, CH ₃ - <i>trans</i>)
		22.7	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 19.4$ Hz, CH ₃ - <i>cis</i>)
		22.9	(s, CH ₃)
		23.7	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 22.6$ Hz, CH ₃ - <i>ortho</i>)
		25.3	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 29.6$ Hz, CH ₃ - <i>ortho</i>)
		31.1	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.7$ Hz, C(CH ₃) ₃)
		33.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 9.2$ Hz, C(CH ₃) ₃)
		37.2	(dd, $^1J_{\text{C,P}} = 47.2$ Hz, $^1J_{\text{C,P}} = 36.7$ Hz, C2)
		41.4	(dd, $^2J_{\text{C,P}} = 2.7$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 2.1$ Hz, C5)
		58.9	(dd, $^1J_{\text{C,P}} = 46.6$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 2.2$ Hz, C8)
		124.8	(pt, $^2J_{\text{C,P}} = ^2J_{\text{C,P}} = 1.4$ Hz, C3)
		129.6	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, C4)
		130.3	(s, C _{arom.} - <i>meta</i>)
		130.4	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 0.8$ Hz, C _{arom.} - <i>meta</i>)
		136.1	(d, $^5J_{\text{C,P}} = 1.2$ Hz, C _{arom.} - <i>para</i>)
		137.6	(dd, $^2J_{\text{C,P}} = 10.8$ Hz, $^2J_{\text{C,P}} = 9.6$ Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i>)
	138.3	(dd, $^3J_{\text{C,P}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 1.8$ Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i>)	
	138.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 27.3$ Hz, C(CH ₃) ₂)	

	140.2	(pt, ${}^3J_{C,P} = {}^3J_{C,P} = 4.6$ Hz, $C_{\text{arom.}-ortho}$)
	140.4	(d, ${}^1J_{C,P} = 47.8$ Hz, C6)
${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$	-182.5	(d, ${}^1J_{P,P} = 147.7$ Hz, P1 oder P7)
	-160.6	(d, ${}^1J_{P,P} = 147.7$ Hz, P1 oder P7)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quelltemperatur)

m/z =	370	8%	$[\text{M}]^+$
	270	10%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}]^+$
	269	40%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{P}]^+$
	99	28%	$[\text{C}_5\text{HP}]^+$
	84	10%	$[\text{C}_5\text{H}_5]^+$
	57	21%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$
	55	18%	$[\text{C}_4\text{H}_7]^+$
	43	13%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$
	41	28%	$[\text{C}_3\text{H}_5]^+$
	32	100%	$[\text{PH}]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} = 2956, 2910, 2856, 1641, 1611, 1475, 1444, 1365, 1261, 1233$

5.5 Umsetzungen von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit Phosphaalkinen

5.5.1 Umsetzung mit *tert*-Butylphosphaalkin (6a)

Bei Umsetzungen von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit *tert*-Butylphosphaalkin werden unabhängig von den Reaktionsbedingungen und dem Reaktandenverhältnis zwei verschiedene Produkte, die sich voneinander abtrennen und isolieren lassen, gefunden.

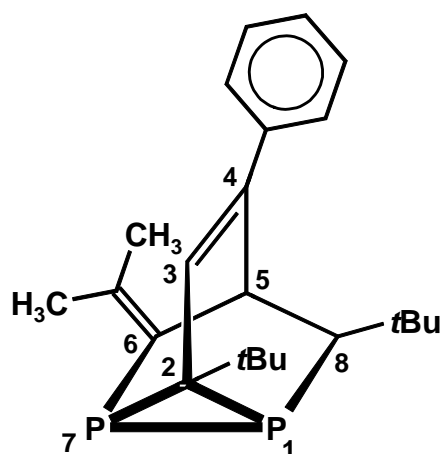
Ansatz: 0.170 g (1 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien (**71b**)
0.200 g (2 mmol) 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan (**6a**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zum Vinylallen **71b** gibt man einen Überschuß an Phosphaalkin **6a**. Man läßt die Pentanlösung über einen Zeitraum von 2d bei 90°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des überschüssigen Phosphaalkins und des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den öligen Rückstand in wenig Pentan auf. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) eluiert man mittels Pentan zuerst die Verbindung **76a** als hellgelbe Fraktion und anschließend **77** in einer weiteren Fraktion. Die alternative Aufarbeitung des öligen Rückstands mittels Kugelrohrdestillation ist ebenfalls möglich.

2,8-Di-*tert*-butyl-4-phenyl-6-*iso*-propyliden-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en
(**76a**)



Ausbeute: 0.183 g (49% bezogen auf das Vinylallen), hellgelber Feststoff

Siedepunkt: 165°C, $7 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.94	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
		1.17	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
		1.49	(m, 1H, H8)
		1.75	(s, 3H, CH ₃)
		2.02	(s, 3H, CH ₃)
		4.37	(m, 1H, H5)
		6.70	(s, 1H, H3)
		7.05-7.09	(m, 1H, H _{arom.} - <i>para</i>)
		7.19-7.24	(m, 2H, H _{arom.} - <i>meta</i>)
		7.50-7.55	(m, 2H, H _{arom.} - <i>ortho</i>)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	22.5	(d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz, CH ₃ - <i>trans</i>)
		25.6	(d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 30.9$ Hz, CH ₃ - <i>cis</i>)
		29.3	(pt, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = ^3\text{J}_{\text{C,P}} = 6.8$ Hz, C2-C(CH ₃) ₃)
		30.6	(d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 7.2$ Hz, C8-C(CH ₃) ₃)
		33.4	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 8.8$ Hz, C8-C(CH ₃) ₃)
		35.2	(pt, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = ^2\text{J}_{\text{C,P}} = 10.6$ Hz, C2-C(CH ₃) ₃)
		39.7	(pt, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = ^2\text{J}_{\text{C,P}} = 2.2$ Hz, C5)
		48.8	(dd, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 42.8$ Hz, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 50.4$ Hz, C2)
		56.2	(dd, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 44.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 3.4$ Hz, C8)
		125.5	(s, C _{arom.} - <i>ortho</i> oder <i>meta</i>)
		126.4	(pt, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = ^2\text{J}_{\text{C,P}} = 1.6$ Hz, C3)
		126.5	(s, C _{arom.} - <i>para</i>)
		129.0	(s, C _{arom.} - <i>ortho</i> oder <i>meta</i>)
		132.3	(d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 2.0$ Hz, C4)
		137.8	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 28.1$ Hz, C(CH ₃) ₂)
		140.0	(dd, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 43.4$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 1.2$ Hz, C6)
		140.9	(s, C _{arom.} - <i>ipso</i>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -188.8$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 152.6$ Hz, P1 oder P7)
 -175.4 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 152.6$ Hz, P1 oder P7)

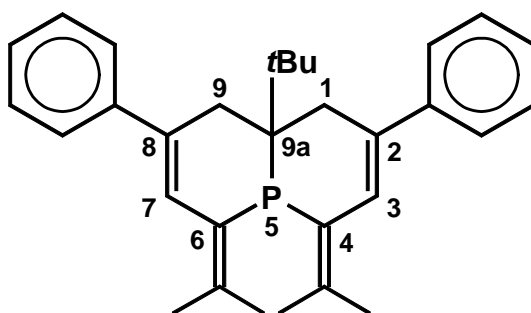
EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z = 370	20%	$[\text{M}]^+$
269	23%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{P}]^+$
213	17%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
92	77%	$[\text{C}_5\text{HP}]^+$
91	100%	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$
65	10%	$[\text{C}_5\text{H}_5]^+$
57	11%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2959, 2903, 2864, 1615, 1600, 1495, 1473, 1464, 1444, 1365,$
 1232

CHN-Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{P}_2$ (370.45 g/mol)
 ber.: C 74.57% H 8.71%
 gef.: C 73.47% H 8.38%

9a-tert-Butyl-2,8-diphenyl-4,6-bis(iso-propyliden)-1,6,9,9a-tetrahydro-4H-phosphinolin
 (77)



Ausbeute: 0.198 g (45% bezogen auf das Vinylallen), gelber Feststoff

Siedepunkt: 190°C, 7·10⁻³ mbar

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃)
 1.69 (s, 6H, 2·CH₃)
 2.17 (s, 6H, 2·CH₃)
 2.54 (d, ³J_{H,P} = 8.6 Hz, 4H, 2·CH₂)
 6.84 (d, ³J_{H,P} = 3.7 Hz, 2H, 2·CH)
 7.02-7.16 (m, 10H, 2·Ph)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 21.7 (d, ³J_{C,P} = 4.4 Hz, 2·CH₃-*trans*)
 23.7 (d, ³J_{C,P} = 25.3 Hz, 2·CH₃-*cis*)
 26.9 (d, ³J_{C,P} = 11.7 Hz, C(CH₃)₃)
 35.6 (d, ²J_{C,P} = 1.2 Hz, C1 und C9)
 38.7 (d, ¹J_{C,P} = 19.3 Hz, C9a)
 49.5 (d, ²J_{C,P} = 13.7 Hz, C(CH₃)₃)
 126.3 (s, 2·C_{arom.}- *ortho* oder *meta*)
 126.6 (s, 2·C_{arom.}-*para*)
 127.2 (d, ²J_{C,P} = 2.4 Hz, C3 und C7)
 128.3 (s, 2·C_{arom.}- *ortho* oder *meta*)
 131.0 (d, ²J_{C,P} = 18.5 Hz, C(CH₃)₂)
 138.8 (d, ³J_{C,P} = 0.8 Hz, C2 und C8)
 140.0 (d, ¹J_{C,P} = 26.5 Hz, C4 und C6)
 144.1 (s, 2·C_{arom.}-*ipso*)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -53.7 (s)

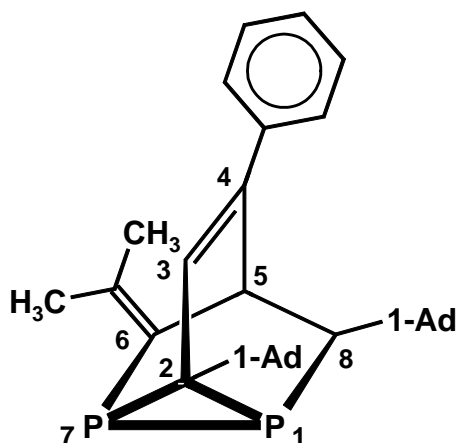
EI-MS: (35 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z = 440	25%	[M] ⁺
383	23%	[M-C ₄ H ₉] ⁺
156	11%	[C ₁₂ H ₁₂] ⁺
148	14%	[C ₉ H ₉ P] ⁺
147	100%	[C ₉ H ₈ P] ⁺

73	20%	$[\text{PC}_3\text{H}_6]^+$
57	9%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

5.5.2 Umsetzung mit 1-Adamantylphosphaalkin (**6c**)

2,8-Di-(1-adamantyl)-4-phenyl-6-*iso*-propyliden-1,7-diphosphatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**76b**)



Ansatz: 0.170 g (1 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien (**71b**)
0.356 g (2 mmol) 1-Adamantylmethylidiphosphan (**6c**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung zweier Äquivalente des Phosphaalkins **6c** in Pentan gibt man ein Äquivalent Vinylallen **71b** in Pentan. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2d bei 110°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den öligen Rückstand in wenig Pentan auf. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) eluiert man mittels Pentan die Verbindung **76b** als

blaßgelben Feststoff. Alternativ ist auch die Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation möglich.

Ausbeute: 0.363 g (69%), blaßgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 119°C

Siedepunkt: 200°C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	1.43	(pt, $J = 3.7$ Hz, 1H, H8)
		1.50 - 1.65	(bm, 18H, Adamantyl)
		1.82	(s, 3H, CH_3)
		1.83 - 1.98	(bm, 12H, Adamantyl)
		2.06	(s, 3H, CH_3)
		4.46	(m, 1H, H5)
		6.87	(s, 1H, H3)
		7.09	(t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}-para}$)
		7.25	(pt, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}-meta}$)
		7.58	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}-ortho}$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	22.5	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 4.4$ Hz, CH_3 - <i>trans</i>)
		25.7	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 30.8$ Hz, CH_3 - <i>cis</i>)
		29.3	(bs, C3', C5', C7')
		29.4	(bs, C3', C5', C7')
		35.8	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.7$ Hz, C8- <u>C1'</u>)
		36.9	(pt, $^2J_{\text{C,P}} = ^2J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz, C2- <u>C1'</u>)
		37.1	(s, C4', C6', C10')
		37.4	(s, C4', C6', C10')
		38.7	(bs, C5)
		42.1	(pt, $^3J_{\text{C,P}} = ^3J_{\text{C,P}} = 7.0$ Hz, C2-(<u>C2'</u> , <u>C8'</u> , <u>C9'</u>))
		43.4	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.0$ Hz, C8-(<u>C2'</u> , <u>C8'</u> , <u>C9'</u>))
		49.6	(dd, $^1J_{\text{C,P}} = 50.4$ Hz, $^1J_{\text{C,P}} = 42.4$ Hz, C2)

57.4	(dd, $^1J_{C,P} = 44.8$ Hz, $^2J_{C,P} = 2.9$ Hz, C8)
125.4	(s, C3)
125.8	(s, C _{arom.} - <i>ortho</i>)
126.5	(s, C _{arom.} - <i>para</i>)
128.9	(s, C _{arom.} - <i>meta</i>)
132.7	(pt, $^3J_{C,P} = ^3J_{C,P} = 1.9$ Hz, C4)
137.6	(d, $^2J_{C,P} = 28.0$ Hz, $\underline{C}(\text{CH}_3)_2$)
139.9	(d, $^1J_{C,P} = 44.2$ Hz, C6)
141.4	(s, C _{arom.} - <i>ipso</i>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C ₆ D ₆): $\delta =$	-195.4	(d, $^1J_{P,P} = 156.0$ Hz, P1 oder P7)
	-181.7	(d, $^1J_{P,P} = 156.0$ Hz, P1 oder P7)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z =	526	19%	[M] ⁺
	391	2%	[M-C ₁₀ H ₁₅] ⁺
	348	6%	[M-C ₁₁ H ₁₅ P] ⁺
	347	20%	[M-C ₁₁ H ₁₆ P] ⁺
	135	62%	[C ₁₀ H ₁₅] ⁺
	93	11%	[C ₅ H ₂ P] ⁺
	57	12%	[C ₄ H ₉] ⁺
	55	13%	[C ₄ H ₇] ⁺
	44	43%	[CHP] ⁺
	41	17%	[C ₃ H ₅] ⁺
	32	100%	[PH] ⁺

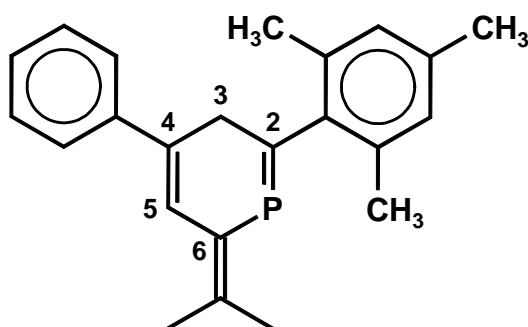
IR (CCl₄): $\bar{\nu} =$ 3031, 2906, 2849, 1598, 1495, 1446, 1369, 1357, 1345, 1312, 1194, 1156

CHN-Analyse: C₃₅H₄₄P₂ (526.68 g/mol)
ber.: C 79.82% H 8.42%
gef.: C 80.01% H 8.47%

5.5.3 Umsetzung mit Mesitylphosphaalkin (**6d**)

Bei Umsetzungen von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien mit Mesitylphosphaalkin werden zwei verschiedene Produkte gefunden: Zunächst bildet sich ein Phosphacyclohexa-1,4-dien, welches jedoch aufgrund seiner Weiterreaktion nicht ausführlich charakterisiert werden kann. Zudem wird auch ein Phosphinin, das aus dem ersten Produkt durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung entsteht, gebildet.

2-Mesityl-4-phenyl-6-*iso*-propyliden-1-phosphacyclohexa-1,4-dien (**75c**)



Ansatz: 0.170 g (1 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien (**71b**)
0.162 g (1 mmol) Mesitylmethylidiphosphan (**6d**)

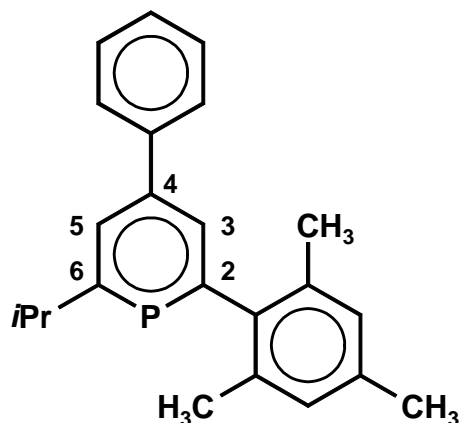
Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: In einem Druckschlenkrohr gibt man zum Phosphaalkin **6d** die äquimolare Menge an Vinylallen **71b** in Pentan. Man läßt die Reaktionslösung 1d lang bei 60°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigt, daß sich das Rohprodukt schon teilweise zum Phosphinin umgelagert hat. Der Versuch der Aufreinigung durch Säulenchromatographie oder Kugelrohrdestillation führt sowohl zur Umlagerung in das Phosphinin **80** als auch zur unspezifischen Zersetzung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 192.1$ (s)

2-Mesityl-4-phenyl-6-*iso*-propyl- λ^3 -phosphinin (79)



Ansatz: 0.170 g (1 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien (**71b**)
0.162 g (1 mmol) Mesitylmethylidiphosphan (**6d**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Phosphaalkins **6d** in Pentan gibt man die äquimolare Menge an Vinylallen **71b** in Pentan. Man läßt die Reaktionslösung in einem Druckschlenkrohr über einen Zeitraum von 2d bei 55°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den öligen Rückstand in wenig Pentan auf. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) eluiert man mit einem Lösungsmittelgemisch aus Pentan und Ether im Verhältnis 5:1 die Verbindung **79** als hellgelbes Öl. Alternativ kann die Aufreinigung des Produktes auch durch Kugelrohrdestillation erfolgen.

Ausbeute: 0.189 g (57%), blaßgelbes Öl

Siedepunkt: 190°C, 10⁻² mbar

¹H-NMR (C₆D₆):

δ =	1.37	(d, ³ J _{H,H} = 7.0 Hz, 6H, 2·CH ₃)
	2.13	(s, 6H, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ˆ)
	2.21	(s, 3H, CH ₃ - <i>para</i>)
	3.26	(dh, ³ J _{H,P} = 11.6 Hz, ³ J _{H,H} = 7.0 Hz, 1H, CH(CH ₃) ₂)
	6.90	(s, 2H, Mes)
	7.14-7.22	(m, 3H, H _{arom.} - <i>meta</i> , - <i>para</i> , Ph)
	7.44	(d, ³ J _{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H _{arom.} - <i>ortho</i> , Ph)
	7.70	(dd, ³ J _{H,P} = 6.6 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H3 od. H5)
	7.89	(dd, ³ J _{H,P} = 6.6 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H3 od. H5)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

δ =	21.1	(s, CH ₃ - <i>para</i>)
	21.8	(d, ⁴ J _{C,P} = 1.6 Hz, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ˆ)
	26.0	(s, CH ₃)
	26.1	(s, CH ₃)
	38.4	(d, ² J _{C,P} = 28.5 Hz, CH(CH ₃) ₂)
	127.6	(s, CH _{arom.})
	127.8	(d, J _{C,P} = 2.2 Hz, CH _{arom.})
	128.6	(s, CH _{arom.})
	128.9	(s, CH _{arom.})
	130.1	(d, ² J _{C,P} = 12.5 Hz, C3 oder C5)
	133.1	(d, ² J _{C,P} = 11.2 Hz, C3 oder C5)
	135.6	(d, ³ J _{C,P} = 5.2 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> , Mes)
	136.7	(d, ⁵ J _{C,P} = 1.6 Hz, C _{arom.} - <i>para</i> , Mes)
	140.7	(d, ² J _{C,P} = 20.5 Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> , Mes)
	142.7	(d, ⁴ J _{C,P} = 3.6 Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> , Ph)
	143.8	(d, ³ J _{C,P} = 14.9 Hz, C4)
	172.9	(d, ¹ J _{C,P} = 51.8 Hz, C2 oder C6)

183.6 (d, $^1J_{C,P} = 57.4$ Hz, C2 oder C6)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 193.4$ (s)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z = 332	46%	$[\text{M}]^+$
286	26%	$[\text{M}-\text{CH}_3-\text{P}]^+$
172	34%	$[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{P}]^+$
157	53%	$[\text{C}_{12}\text{H}_{13}]^+$
128	35%	$[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$
84	100%	$[\text{C}_4\text{H}_5\text{P}]^+$

5.6 Umsetzungen von Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat mit Phosphaalkinen

5.6.1 Umsetzung mit *tert*-Butylphosphaalkin (**6a**)

Ansatz: 0.166 g (1 mmol) Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat (**71c**)
0.200 g (2 mmol) 2,2-Dimethylpropylidinderphosphan (**6a**)

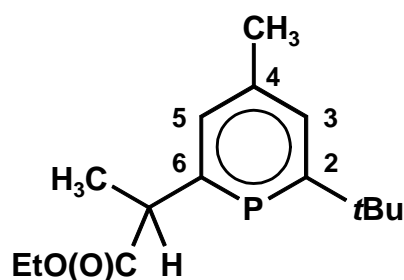
Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung zweier Äquivalente des Phosphaalkins **6a** in Pentan gibt man ein Äquivalent an Vinylallen **71c**. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 3d bei 90°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer säulenchromatographischen Aufarbeitung unter Verwendung eines Pentan/Ether-Gemisches im Verhältnis 5:1. Man eluiert drei gelbe Fraktionen: das Phosphinin **81a**, das Tricycloocten **82** und das Phosphan **83**. Eine alternative Trennung der verschiedenen

Produkte gelingt mittels Kugelrohrdestillation, jedoch unter größeren Ausbeuteverlusten.

2-tert-Butyl-6-(1-ethoxycarbonyl-ethyl)-4-methyl- λ^3 -phosphinin (81a)



Ausbeute: 0.043 g (16% bezogen auf Vinylallen), blaßgelbes Öl

Siedepunkt: 135°C, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.86	(pt, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_2CH_3)
		1.39	(d, $^4J_{\text{H,P}} = 1.3$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		1.60	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CHCH_3)
		2.12	(d, $^5J_{\text{H,P}} = 3.4$ Hz, 3H, CH_3)
		3.85	(dq, $^2J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H, CH_2CH_3)
		3.96	(dq, $^2J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H, CH_2CH_3)
		4.13	(dq, $^3J_{\text{H,P}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1H, CHCH_3)
		7.55	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 6.0$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, H3 oder H5)
		7.67	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 6.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, H3 oder H5)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	14.0	(s, CH_2CH_3)
		21.0	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$ Hz, CHCH_3)
		23.7	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, C4-CH_3)
		32.9	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		38.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 20.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		48.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 36.1$ Hz, CHCH_3)
	60.6	(s, CH_2CH_3)	

131.9	(d, $^2J_{C,P} = 13.3$ Hz, C3 oder C5)
132.2	(d, $^2J_{C,P} = 12.9$ Hz, C3 oder C5)
140.3	(d, $^3J_{C,P} = 15.3$ Hz, C4)
170.7	(d, $^1J_{C,P} = 52.2$ Hz, C2 oder C6)
173.9	(d, $^3J_{C,P} = 7.6$ Hz, C=O)
185.3	(d, $^1J_{C,P} = 57.4$ Hz, C2 oder C6)

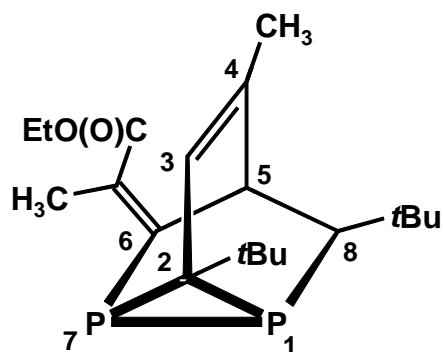
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 183.7$ (s)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z = 266	26%	$[\text{M}]^+$
238	30%	$[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$
209	39%	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
166	34%	$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}]^+$
137	35%	$[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2]^+$
121	38%	$[\text{C}_7\text{H}_6\text{P}]^+$
119	100%	$[\text{C}_7\text{H}_4\text{P}]^+$
93	84%	$[\text{C}_5\text{H}_2\text{P}]^+$
91	98%	$[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2]^+$
83	30%	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{P}]^+$
77	67%	$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$
65	31%	$[\text{C}_5\text{H}_5]^+$
57	44%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} = 2965, 2907, 2872, 1733$ (COOEt), 1477, 1464, 1453, 1376, 1248, 1183

2,8-Di-*tert*-butyl-6-(1-ethoxycarbonyl-ethylidene)-4-methyl-1,7-diphosphatri-cyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (82)



Ausbeute: 0.117 g (32% bezogen auf das Vinylallen), hellgelbes Öl

Siedepunkt: 155°C, 8·10⁻³ mbar

¹H-NMR (C₆D₆):

δ =	0.97	(pt, ³ J _{H,H} = ³ J _{H,H} = 7.2 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃)
	0.97	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
	1.10	(s, 9H, C(CH ₃) ₃)
	1.48	(pt, ² J _{H,P} = ³ J _{H,P} = 3.6 Hz, 1H, H8)
	1.98	(s, 3H, CH ₃)
	2.30	(s, 3H, CH ₃)
	3.98	(m, 2H, CH ₂ CH ₃)
	4.54	(m, 1H, H5)
	5.97	(s, 1H, H3)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

δ =	14.3	(s, CH ₂ CH ₃)
	20.7	(d, ³ J _{C,P} = 29.3 Hz, CH ₃ - <i>cis</i>)
	22.4	(s, C4-CH ₃)
	29.2	(pt, ³ J _{C,P} = ³ J _{C,P} = 7.0 Hz, C2-C(CH ₃) ₃)
	30.4	(d, ³ J _{C,P} = 7.3 Hz, C8-C(CH ₃) ₃)
	33.6	(d, ² J _{C,P} = 8.9 Hz, C8-C(CH ₃) ₃)
	35.2	(dd, ² J _{C,P} = 11.1 Hz, ² J _{C,P} = 10.5 Hz, C2-C(CH ₃) ₃)

42.8	(dd, ${}^2J_{C,P} = 3.3$ Hz, ${}^2J_{C,P} = 2.1$ Hz, C5)
50.3	(dd, ${}^1J_{C,P} = 42.8$ Hz, ${}^1J_{C,P} = 52.0$ Hz, C2)
54.9	(dd, ${}^1J_{C,P} = 41.8$ Hz, ${}^2J_{C,P} = 3.7$ Hz, C8)
60.4	(s, $\underline{C}H_2CH_3$)
122.7	(d, ${}^2J_{C,P} = 1.6$ Hz, C3)
129.7	(dd, ${}^3J_{C,P} = 1.9$ Hz, ${}^3J_{C,P} = 0.6$ Hz, C4)
132.1	(d, ${}^2J_{C,P} = 27.7$ Hz, $\underline{C}(CH_3)C(O)OEt$)
156.6	(dd, ${}^1J_{C,P} = 50.2$ Hz, ${}^2J_{C,P} = 0.8$ Hz, C6)
167.2	(d, ${}^3J_{C,P} = 8.6$ Hz, C=O)

${}^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$

-199.3	(d, ${}^1J_{P,P} = 145.0$ Hz, P7)
-165.1	(d, ${}^1J_{P,P} = 145.0$ Hz, P1)

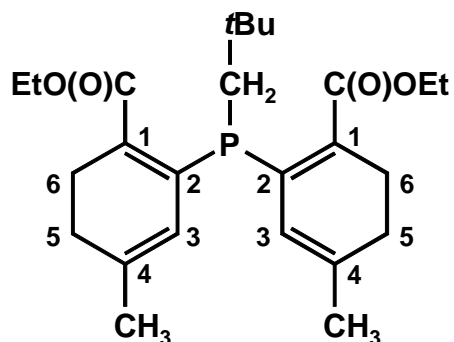
EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z = 366	14%	$[M]^+$
266	22%	$[M-C_5H_9P]^+$
265	42%	$[M-C_5H_9P-H]^+$
238	15%	$[M-2C_4H_9+H]^+$
209	26%	$[M-C_4H_9-C(CH_3)C(O)OEt]^+$
177	12%	$[C_{13}H_4]^+$
137	9%	$[C_6H_3P_2]^+$
84	100%	$[C_4H_5P]^+$
57	25%	$[C_4H_9]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} =$ 3032, 2960, 2904, 2865, 1709 (COOEt), 1650 (C=C),
1594 (C=C), 1473, 1447, 1464, 1392, 1365, 1251, 1233

CHN-Analyse: $C_{20}H_{32}O_2P_2$ (366.42 g/mol)

ber.:	C 65.56%	H 8.80%
gef.:	C 64.88%	H 8.62%

Bis-(2-(1-ethoxycarbonyl-4-methylcyclohexa-1,3-dienyl))neopentyl- λ^3 -phosphan (83)

Ausbeute: 0.190 g (44% bezogen auf das Vinylallen), hellgelbes Öl

Siedepunkt: 195°C, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta =$	1.06	(t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6H, 2· CH_2CH_3)
	1.27	(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	1.60	(s, 6H, 2· CH_3)
	1.75 - 1.88	(m, 4H, 2· CH_2)
	2.17	(d, $^2J_{\text{H,P}} = 3.7$ Hz, 2H, PCH_2)
	2.42 - 2.69	(m, 4H, 2· CH_2)
	4.13	(q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 4H, 2· CH_2CH_3)
	6.20	(s, 2H, $\text{H}_{\text{olefin.}}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	14.4	(s, 2· CH_2CH_3)
	23.3	(s, 2· C4-CH_3)
	26.0	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, C6)
	28.2	(s, C5)
	31.2	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 8.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	32.0	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 17.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	40.7	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 21.8$ Hz, CH_2)
	60.0	(s, 2· CH_2CH_3)
	123.7	(s, C3)

132.2	(d, $^2J_{C,P} = 23.9$ Hz, C1)
139.6	(s, C4)
146.0	(d, $^1J_{C,P} = 33.0$ Hz, C2)
167.9	(s, C=O)

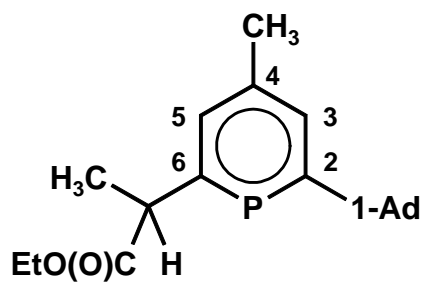
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -21.7$ (s)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z = 432	3%	$[\text{M}]^+$
404	25%	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}]^+$
403	100%	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$
375	18%	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
259	14%	$[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{P}]^+$
169	10%	$[\text{C}_{11}\text{H}_6\text{P}]^+$

5.6.2 Umsetzung mit 1-Adamantylphosphaalkin (**6c**)

2-(1-Adamantyl)-6-(1-ethoxycarbonyl-2-methyl-5-propyl)-4-methyl- λ^3 -phosphinin (**81b**)



Ansatz: 0.166 g (1 mmol) Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat (**71c**)

0.178 g (1 mmol) 1-Adamantylmethylidiphosphan (**6c**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Phosphaalkins **6c** in Pentan gibt man die äquimolare Menge an Vinylallen **71c**. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 3d bei 90°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den öligen Rückstand in wenig Pentan auf. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm) eluiert man mit einem Lösungsmittelgemisch von Pentan und Ether im Verhältnis 20:1 Verbindung **82b** als hellgelbes Öl.

Ausbeute: 0.272 g (79%), blaßgelbes Öl

¹H-NMR (C₆D₆):

δ =	0.87	(pt, ³ J _{H,H} = ³ J _{H,H} = 7.0 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃)
	1.62	(dd, ³ J _{H,H} = 7.3 Hz, ⁴ J _{H,P} = 1.5 Hz, 3H, CHCH ₃)
	1.66	(s, 6H, CH ₂ , Adamantyl)
	1.98	(s, 3H, CH, Adamantyl)
	2.06	(s, 6H, CH ₂ , Adamantyl)
	2.17	(d, ⁵ J _{H,P} = 2.6 Hz, 3H, C4-CH ₃)
	3.87	(m, 1H, CH ₂ CH ₃)
	3.97	(m, 1H, CH ₂ CH ₃)
	4.17	(m, 1H, CHCH ₃)
	7.57	(d, ³ J _{H,P} = 5.9 Hz, 1H, H _{arom.} , H3 oder H5)
	7.68	(d, ³ J _{H,P} = 6.2 Hz, 1H, H _{arom.} , H3 oder H5)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

δ =	14.1	(s, CH ₂ CH ₃)
	21.0	(d, ³ J _{C,P} = 9.2 Hz, CHCH ₃)
	23.8	(d, ⁴ J _{C,P} = 2.8 Hz, C4-CH ₃)
	29.5	(d, ⁴ J _{C,P} = 2.4 Hz, C3', C5', C7')
	36.8	(s, C4', C6', C10')
	40.5	(d, ² J _{C,P} = 18.9 Hz, C1')
	45.1	(d, ³ J _{C,P} = 12.9 Hz, C2', C8', C9')
	48.7	(d, ² J _{C,P} = 36.1 Hz, CHCH ₃)

60.6	(s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$)
131.1	(d, ${}^2J_{\text{C,P}} = 12.9$ Hz, C3 oder C5)
132.3	(d, ${}^2J_{\text{C,P}} = 12.9$ Hz, C3 oder C5)
140.0	(d, ${}^3J_{\text{C,P}} = 37.8$ Hz, C4)
171.0	(d, ${}^1J_{\text{C,P}} = 52.6$ Hz, C2 oder C6)
174.0	(d, ${}^3J_{\text{C,P}} = 7.6$ Hz, C=O)
185.9	(d, ${}^1J_{\text{C,P}} = 57.4$ Hz, C2 oder C6)

${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 185.7$ (s)

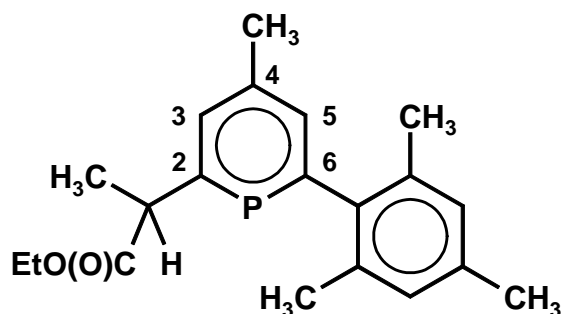
EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z = 344	65%	$[\text{M}]^+$
316	71%	$[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$
287	75%	$[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]^+$
271	19%	$[\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{OEt}]^+$
185	22%	$[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{15}-\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$
166	29%	$[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{P}]^+$
157	33%	$[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}]^+$
147	14%	$[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{P}]^+$
135	93%	$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$
122	44%	$[\text{C}_6\text{H}_3\text{OP}]^+$
121	21%	$[\text{C}_7\text{H}_6\text{P}]^+$
107	15%	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}]^+$
93	100%	$[\text{C}_5\text{H}_2\text{P}]^+$
73	51%	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} = 2979, 2963, 2906, 2851, 2659, 2638, 1732$ (COOEt), 1448, 1376, 1368, 1345, 1261, 1184, 1101, 1022

5.6.3 Umsetzung mit Mesitylphosphaalkin (**6d**)

2-(1-Ethoxycarbonyl-ethyl)-6-mesityl-4-methyl- λ^3 -phosphinin (**81c**)



Ansatz: 0.166 g (1 mmol) Ethyl-2,5-dimethyl-2,3,5-hexatrienoat (**71c**)
 0.162 g (1 mmol) Mesitylmethylidinphosphan (**6d**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Phosphaalkins **6d** in Pentan gibt man die äquimolare Menge an Vinylallen **71c**. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2d bei 55°C rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Pentan.

Ausbeute: 0.203 g (62%), blaßgelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta =$	0.88	(pt, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3)
	1.59	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CHCH_3)
	2.06	(d, $^5J_{\text{H,P}} = 5.9$ Hz, 6H, CH_3 -ortho, ortho)
	2.08	(d, $^5J_{\text{H,P}} = 3.3$ Hz, 3H, C4- CH_3)
	2.20	(s, 3H, CH_3 -para)
	3.80-4.00	(m, 2H, CH_2CH_3)

	4.10	(dq, $^3J_{H,P} = 11.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 1H, $\underline{CH}CH_3$)
	6.87	(s, 2H, Mes)
	7.12	(d, $^3J_{H,P} = 6.4$ Hz, 1H, $H_{arom.}$, H3 oder H5)
	7.75	(d, $^3J_{H,P} = 5.9$ Hz, 1H, $H_{arom.}$, H3 oder H5)
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta =$	14.0	(s, $\underline{CH_2}CH_3$)
	20.9	(d, $^3J_{C,P} = 9.7$ Hz, $\underline{CH}CH_3$)
	21.1	(s, CH_3 - <i>para</i>)
	21.6	(d, $^4J_{C,P} = 2.1$ Hz, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ^)
	23.4	(d, $^4J_{C,P} = 2.8$ Hz, C4- $\underline{CH_3}$)
	48.3	(d, $^2J_{C,P} = 33.3$ Hz, $\underline{CH}CH_3$)
	60.7	(s, $\underline{CH_2}CH_3$)
	128.7	(s, $C_{arom.}$ - <i>meta</i>)
	132.9	(d, $^2J_{C,P} = 13.2$ Hz, C3 oder C5)
	135.4	(d, $^3J_{C,P} = 3.5$ Hz, $C_{arom.}$ - <i>ortho</i>)
	135.5	(d, $^2J_{P,C} = 12.5$ Hz, C3 oder C5)
	136.7	(d, $^5J_{C,P} = 2.1$ Hz, $C_{arom.}$ - <i>para</i>)
	140.2	(d, $^2J_{C,P} = 20.8$ Hz, $C_{arom.}$ - <i>ipso</i>)
	141.0	(d, $^3J_{C,P} = 14.6$ Hz, C4)
	172.8	(d, $^1J_{C,P} = 48.6$ Hz, C2 oder C6)
	173.3	(d, $^1J_{C,P} = 54.8$ Hz, C2 oder C6)
	173.8	(d, $^3J_{C,P} = 7.6$ Hz, C=O)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): $\delta =$	189.1	(s)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z =	328	76%	$[M]^+$
	300	9%	$[M-CH_2CH_3+H]^+$
	271	13%	$[M-COEt]^+$
	255	30%	$[M-C(O)OEt]^+$
	227	46%	$[M-CH(CH_3)C(O)OEt]^+$
	84	100%	$[C_4H_5P]^+$

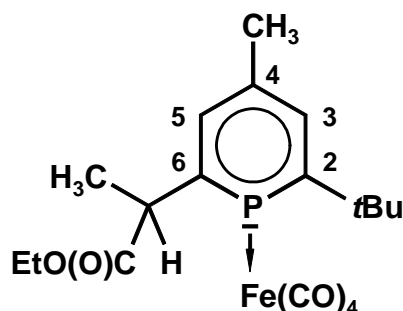
54	9%	$[\text{C}_4\text{H}_6]^+$
52	9%	$[\text{C}_4\text{H}_4]^+$

IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 2981, 2935, 2920, 2874, 2858, 1733 (COOEt), 1611, 1573, 1478, 1449, 1377, 1326, 1188

5.7 Ligandverhalten des Phosphinins 81a

5.7.1 Umsetzung von 81a mit Nonacarbonyldieisen

η^1 -(2-*tert*-Butyl-6-(1-ethoxycarbonyl)ethyl)-4-methyl- λ^3 -phosphinin)tetracarbonyleisen (87)



Ansatz: 0.368 g (1 mmol) Nonacarbonyldieisen (77)

0.250 g (0.94 mmol) Phosphinin 81a

Solvens: 10 ml Toluol

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Phosphinins in 10 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur das Nonacarbonyldieisen und läßt 5h bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene orange-braune Feststoff in wenig Pentan gelöst und an Kieselgel säulen-

chromatographisch aufgearbeitet (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1.5 cm). Mit Pentan eluiert man Verbindung **87** als orange Fraktion.

Ausbeute: 0.334 g (77%), orangefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta =$	0.87	(pt, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3)
	1.40	(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	1.45	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CHCH_3)
	1.96	(d, $^5J_{\text{H,P}} = 6.5$ Hz, 3H, CH_3)
	3.81	(dq, $^2J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH_2CH_3)
	3.94	(dq, $^2J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH_2CH_3)
	4.79	(dq, $^3J_{\text{H,P}} = 18.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1H, CH)
	7.47	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 20.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, H3 oder H5)
	7.75	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 19.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, H3 oder H5)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	13.9	(s, CH_2CH_3)
	19.5	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.8$ Hz, CHCH_3)
	23.6	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.2$ Hz, C4-CH_3)
	32.1	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	39.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	44.7	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 22.9$ Hz, CHCH_3)
	61.0	(s, CH_2CH_3)
	134.7	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.9$ Hz, C3 oder C5)
	135.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.3$ Hz, C3 oder C5)
	138.7	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 27.3$ Hz, C4)
	169.0	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 17.3$ Hz, C2 oder C6)
	173.4	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 12.9$ Hz, C2 oder C6)
	180.4	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.6$ Hz, $\text{C}(\text{O})\text{OEt}$)
	217.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 15.7$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_4$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 174.8$ (s)

EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

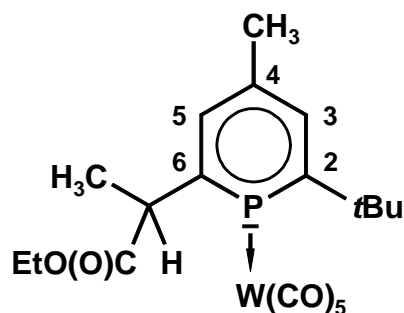
m/z = 434	0.1%	$[\text{M}]^+$
350	12%	$[\text{M}-3\text{CO}]^+$
322	100%	$[\text{M}-4\text{CO}]^+$
266	17%	$[\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$
209	17%	$[\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
177	9%	$[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{P}]^+$
137	6%	$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{P}]^+$
57	13%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} = 2982, 2871, 2062$ (CO), 1982 (CO), 1956 (CO), 1733 (COOEt), $1558, 1476, 1394, 1377, 1327, 1270, 1241, 1184$

CHN-Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{PFe}$ (434.21 g/mol)
 ber.: C 52.56% H 5.34%
 gef.: C 52.99% H 5.70%

5.7.2 Umsetzung von 81a mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram

η^1 -(2-*tert*-Butyl-6-(1-ethoxycarbonylethyl)-4-methyl- λ^3 -phosphinin)pentacarbonyl-wolfram (88)



- Ansatz:** 0.133 g (0.5 mmol) Phosphinin **81a**
0.194 g (0.55 mmol) Hexacarbonylwolfram (**67**)
- Solvens:** 60 ml THF
- Reaktionsbed.:** Die frisch hergestellte $W(CO)_5thf$ -Lösung (siehe Kapitel 5.3.2) wird zu einer Lösung des Phosphinins **81a** in 5 ml THF gegeben und für 3h bei Raumtemperatur gerührt.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene beige Feststoff in wenig Pentan gelöst und an Kieselgel säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm). Mit einem Pentan/Ether-Gemisch im Verhältnis 20:1 wird zunächst das überschüssige $W(CO)_6$, danach als gelbe Fraktion die Verbindung **88** eluiert.
- Ausbeute:** 0.260 g (88%), gelber Feststoff
- 1H -NMR (C_6D_6):**
- | | | |
|------------|------|--|
| $\delta =$ | 0.85 | (pt, $^3J_{H,H} = ^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, CH_2CH_3) |
| | 1.38 | (s, 9H, $C(CH_3)_3$) |
| | 1.54 | (d, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $CHCH_3$) |
| | 1.95 | (d, $^5J_{H,P} = 3.4$ Hz, 3H, C4- CH_3) |
| | 3.81 | (dq, $^2J_{H,H} = 10.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 1H, CH_2CH_3) |
| | 3.98 | (dq, $^2J_{H,H} = 10.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 1H, CH_2CH_3) |
| | 4.76 | (dq, $^3J_{H,P} = 16.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 1H, $CHCH_3$) |
| | 7.48 | (d, $^3J_{H,P} = 18.4$ Hz, 1H, $H_{arom.}$, H3 oder H5) |
| | 7.73 | (d, $^3J_{H,P} = 17.6$ Hz, 1H, $H_{arom.}$, H3 oder H5) |
- $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):**
- | | | |
|------------|------|---|
| $\delta =$ | 13.8 | (s, CH_2CH_3) |
| | 21.0 | (d, $^3J_{C,P} = 7.2$ Hz, $CHCH_3$) |
| | 23.5 | (d, $^4J_{C,P} = 4.8$ Hz, C4- CH_3) |
| | 33.3 | (d, $^3J_{C,P} = 7.6$ Hz, $C(CH_3)_3$) |

39.5	(d, $^2J_{C,P} = 12.0$ Hz, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$)
47.2	(d, $^2J_{C,P} = 21.3$ Hz, CH)
61.2	(s, $\underline{C}\text{H}_2\text{CH}_3$)
134.6	(d, $^2J_{C,P} = 14.1$ Hz, C3 oder C5)
135.6	(d, $^2J_{C,P} = 14.1$ Hz, C3 oder C5)
139.2	(d, $^3J_{C,P} = 25.7$ Hz, C4)
167.5	(d, $^1J_{C,P} = 12.5$ Hz, C2 oder C6)
173.2	(d, $^1J_{C,P} = 12.0$ Hz, C2 oder C6)
178.0	(s, C(O)OEt)
196.4	(d, $^2J_{C,P} = 8.8$ Hz, $^1J_{C,W} = 126.5$ Hz, CO-äq.)
198.7	(d, $^2J_{C,P} = 30.5$ Hz, CO-ax.)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 144.7$ (s, $^1J_{P,W} = 253.8$ Hz)

EI-MS: (35 eV; 200°C Quellentemperatur)

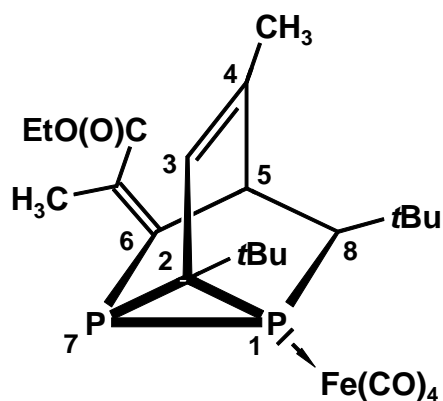
m/z = 590	0.9%	$[\text{M}]^+$
562	26%	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
506	56%	$[\text{M}-3\text{CO}]^+$
478	34%	$[\text{M}-4\text{CO}]^+$
450	20%	$[\text{M}-5\text{CO}]^+$
266	100%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$
238	81%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$
209	86%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
193	30%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}(\text{O})\text{OEt}]^+$
177	42%	$[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{P}]^+$
137	23%	$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{P}]^+$
57	26%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} = 3005, 2962, 2925, 2873, 2362, 2075$ (CO), 1986 (CO), 1950 (CO), 1714 (COOEt), 1435, 1417, 1395, 1360, 1218, 1089

5.8 Ligandverhalten des Tricyclooctens **82**

5.8.1 Umsetzung von **82** mit Nonacarbonyldieisen

1- η^1 -(2,8-Di-*tert*-butyl-6-(1-ethoxycarbonylethyliden)-4-methyl-1,7-diphosphatri-cyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en)tetracarbonyleisen (**89**)



Ansatz: 0.366 g (1 mmol) Tricyclus **82**
0.364 g (1.1 mmol) Nonacarbonyldieisen (**87**)

Solvens: 5 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Tricyclus in Pentan gibt man bei Raumtemperatur das Nonacarbonyldieisen und läßt 5 h rühren.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das erhaltene orange-braune Öl in wenig Pentan gelöst und über Celite gefrittet um ungelöste Verunreinigungen abzutrennen. Eine anschließende säulen-chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel mit Pentan liefert **89** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 0.486 g (91%), orangefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.92	(pt, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3)
		1.09	(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		1.19	(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
		1.83	(d, $^4J_{\text{H,P}} = 3.4$ Hz, 3H, CH_3)
		2.17	(s, 3H, CH_3)
		3.93	(m, 2H, CH_2CH_3)
		4.76	(m, 1H, H5)
		5.86	(s, 1H, H3)

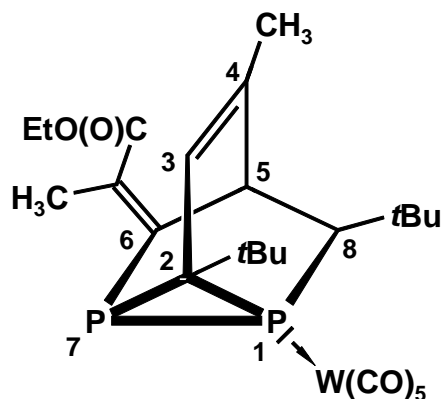
H8 liegt unter den Signalen und kann somit nicht eindeutig zugeordnet werden

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	14.2	(s, CH_2CH_3)
		22.0	(s, C4-CH_3)
		22.2	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 27.3$ Hz, CH_3 - <i>cis</i>)
		29.7	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.6$ Hz, $\text{C2-C}(\text{CH}_3)_3$)
		31.5	(bs, $\text{C8-C}(\text{CH}_3)_3$)
		34.7	(bs, $\text{C8-C}(\text{CH}_3)_3$)
		36.1	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 11.2$ Hz, $\text{C2-C}(\text{CH}_3)_3$)
		46.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz, C5)
		52.2	(dd, $^1J_{\text{C,P}} = 41.4$ Hz, $^1J_{\text{C,P}} = 26.1$ Hz, C2)
		58.8	(pt, $^1J_{\text{C,P}} = ^2J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz, C8)
		60.7	(s, CH_2CH_3)
		124.7	(s, C3)
		133.0	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 8.3$ Hz, C4)
		134.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 32.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OEt}$)
		151.3	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 45.4$ Hz, C6)
		166.6	(dd, $^3J_{\text{C,P}} = 10.6$ Hz, $^4J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, $\text{C}(\text{O})\text{OEt}$)
		217.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.7$ Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-200.5	(d, $^1J_{\text{P,P}} = 146.9$ Hz, P7)
		-81.0	(d, $^1J_{\text{P,P}} = 146.9$ Hz, P1)

IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 3043, 2962, 2907, 2868, 2055 (CO), 1952 (b, CO),
1709 (COOEt), 1475, 1465, 1447, 1396, 1366

5.8.2 Umsetzung von **82** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram

1- η^1 -(2,8-Di-*tert*-butyl-6-(1-ethoxycarbonylethyliden)-4-methyl-1,7-diphosphatri-cyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en)pentacarbonylwolfram (**90**)



Ansatz: 0.183 g (0.5 mmol) Tricyclus **82**
0.194 g (0.55 mmol) Hexacarbonylwolfram (**67**)

Solvens: 60 ml Tetrahydrofuran

Reaktionsbed.: Die frisch hergestellte W(CO)₅thf-Lösung (siehe Kapitel 5.3.2) wird zu einer Lösung des Tricyclus **82** in 5 ml THF gegeben und für 3h bei RT gerührt.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene beige Feststoff in wenig Pentan gelöst und an Kieselgel säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säulenlänge: 15 cm, Säulendurchmesser: 1,5 cm). Mit einem Pentan/Ether-Gemisch im Verhältnis 100:1 wird

zunächst das überschüssige $W(CO)_6$, danach als gelbe Fraktion die Verbindung **90** eluiert.

Ausbeute: 0.328 g (95%), hellgelber Feststoff

1H -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	1.14	(t, 3H, CH_2CH_3) überlappt mit dem Signal der <i>tert</i> -Butylgruppe
	1.14	(s, 9H, $C(CH_3)_3$)
	1.17	(s, 9H, $C(CH_3)_3$)
	1.88	(s, 3H, CH_3)
	2.07	(s, 3H, CH_3)
	3.92	(m, 2H, CH_2CH_3)
	4.80	(m, 1H, H5)
	5.86	(s, 1H, H3)

H8 liegt unter den Signalen bei $\delta = 1.14$ bis 1.17 und kann somit nicht eindeutig zugeordnet werden

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):

$\delta =$	14.1	(s, CH_2CH_3)
	20.7	(d, $^3J_{C,P} = 28.0$ Hz, CH_3 - <i>cis</i>)
	22.1	(d, $^4J_{C,P} = 1.6$ Hz, C4- CH_3)
	29.9	(pt, $^3J_{C,P} = ^3J_{C,P} = 7.0$ Hz, C2-C(CH_3) ₃)
	31.9	(d, $^3J_{C,P} = 4.5$ Hz, C8-C(CH_3) ₃)
	33.7	(d, $^2J_{C,P} = 2.5$ Hz, C8- $C(CH_3)_3$)
	35.5	(d, $^2J_{C,P} = 10.5$ Hz, C2- $C(CH_3)_3$)
	45.9	(dd, $^2J_{C,P} = 4.1$ Hz, $^2J_{C,P} = 2.2$ Hz, C5)
	48.9	(dd, $^1J_{C,P} = 41.3$ Hz, $^1J_{C,P} = 29.2$ Hz, C2)
	57.4	(d, $^1J_{C,P} = 3.5$ Hz, C8)
	60.8	(s, CH_2CH_3)
	123.4	(pt, $^2J_{C,P} = ^2J_{C,P} = 1.9$ Hz, C3)
	132.9	(dd, $^3J_{C,P} = 7.8$ Hz, $^3J_{C,P} = 1.1$ Hz, C4)
	135.2	(d, $^2J_{C,P} = 28.0$ Hz, $C(CH_3)C(O)OEt$)
	151.5	(d, $^1J_{C,P} = 43.9$ Hz, C6)

166.6	(d, $^3J_{C,P} = 9.5$ Hz, C(O)OEt)
197.3	(d, $^2J_{C,P} = 30.8$ Hz, CO-ax.)
197.6	(d, $^2J_{C,P} = 7.6$ Hz, CO-äq.)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$

-189.9	(d, $^1J_{P,P} = 134.5$ Hz, P7)
-141.6	(d, $^1J_{P,P} = 134.5$ Hz, $^1J_{P,W} = 219.3$ Hz, P1)

EI-MS: (35 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z = 690	0.6%	$[\text{M}]^+$
550	0.3%	$[\text{M}-5\text{CO}]^+$
366	27%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$
266	16%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}]^+$
265	100%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}_5\text{H}_9\text{P}-\text{H}]^+$
209	19%	$[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOEt}]^+$
191	11%	$[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{P}_2]^+$
149	14%	$[\text{C}_7\text{H}_3\text{P}_2]^+$
112	11%	$[\text{C}_4\text{H}_2\text{P}_2]^+$
85	11%	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{P}]^+$
69	17%	$[\text{C}_5\text{H}_9]^+$
57	35%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} =$ 2962, 2929, 2866, 2073 (CO), 1983 (CO), 1945 (CO),
1708 (COOEt), 1594, 1466, 1395, 1366, 1252, 1150

CHN-Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{P}_2\text{W}$ (690.32 g/mol)

ber.:	C 43.50%	H 4.67%
gef.:	C 43.52%	H 4.51%

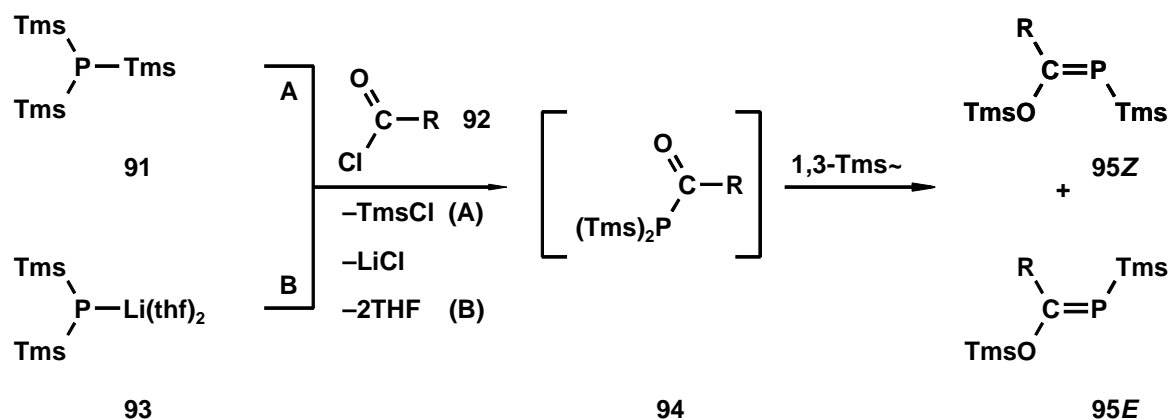
Teil II

Beitrag zur Synthese akzeptorsubstituierter Phosphaalkine

6 Einleitung

6.1 Synthese und Eigenschaften kinetisch stabilisierter Phosphaalkene

In den letzten zwei Jahrzehnten konnte eine Vielzahl von effizienten Zugängen zu den unterschiedlichsten Klassen von Alkyldenphosphanen entwickelt werden [18,71,104-106]. Ausgangspunkte für die Darstellung der kinetisch stabilisierten P/C-Doppelbindungssysteme des *Becker*-Typs sind das Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**) und die Carbonsäurechloride **92** [10,12-14,107]. Im Falle einer geringen Reaktivität der Acylchloride wird anstelle von **91** Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid (**93**) verwendet [12,13]. Die nach Chlortrimethylsilan- bzw. Lithiumchloridabspaltung primär gebildeten Acylphosphane **94** lassen sich zwar in Ausnahmefällen NMR-spektroskopisch nachweisen, sind jedoch im allgemeinen nicht isolierbar [12,107]. Durch eine sich rasch anschließende 1,3-Trimethylsilylverschiebung erhält man die Phosphaalkene **95** als *E/Z*-Isomerengemische.

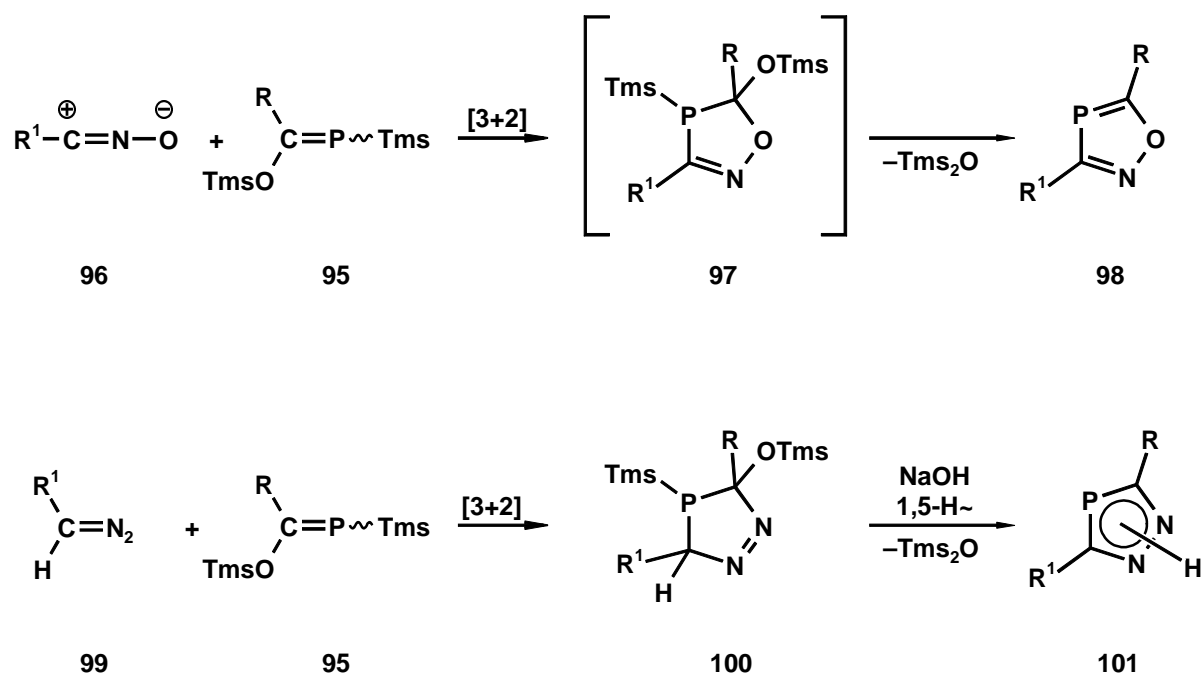


Im Vergleich zu den typischen P/C-Einfachbindungsabständen von 1.85 Å zeigen Alkyldenphospane mit einer durchschnittlichen P/C-Doppelbindungslänge von 1.67 Å eine deutliche Verkürzung. Zudem treten bei ungleicher Substitution am Methylenkohlenstoff bei Raumtemperatur stabile *E/Z*-Isomere auf, die durch *ab initio* Rechnungen [108], NMR-spektroskopisch [109] und röntgenographisch [110] beschrieben werden konnten. All diese Strukturdaten belegen das Vorliegen einer echten (3p-2p) π -Wechselwirkung. Mit einer Bindungsenergie von etwa 45 kcal·mol⁻¹ ist die P/C- π -Bindung jedoch wesentlich schwächer

als eine C/C- π -Bindung mit etwa $65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [111,112]. Photoelektronenspektren [113] und *ab initio* Studien [114-116] zur Untersuchung der energetischen Lage der Grenzorbitale können herangezogen werden, um Aussagen über das Reaktionsverhalten der Phosphaalkene zu treffen. Sie zeigen, daß derartige Heteroalkene im Gegensatz zu den isoelektronischen Iminen [117] zwei energetisch nahezu gleichliegende HOMOs, ein π -Orbital sowie ein n-Orbital (lone pair am Phosphor) und ein energetisch tiefliegendes LUMO vom π^* -Typ besitzen. Die energetische Abfolge der π - und n-HOMOs wird durch das Substitutionsmuster zusätzlich beeinflußt und führt so zu einem ambidenten Reaktionsverhalten der Phosphaalkene, welches sowohl Verwandtschaft zu den Olefinen als auch zu den Phosphanen aufzeigt. Betrachtet man die elektronischen Verhältnisse in der P/C-Doppelbindung, so ergibt sich eine Verschiebung der ($\sigma + \pi$)-Ladungsdichte zum Kohlenstoffatom hin. Sie wird vor allem durch die σ -Bindung verursacht. Die π -Bindung hingegen ist nahezu unpolar, worin eine große Ähnlichkeit zu den Alkenen zu sehen ist [118]. Substituenten beeinflussen die Ladungsverteilung in hohem Maße. Dies kann auch anhand von Dipolmessungen belegt werden [119]. In speziellen Fällen können die Substituenten auch eine Inversion der Elektronendichte an der P/C-Doppelbindung auslösen [116].

6.2 Cycloadditionsverhalten der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkene

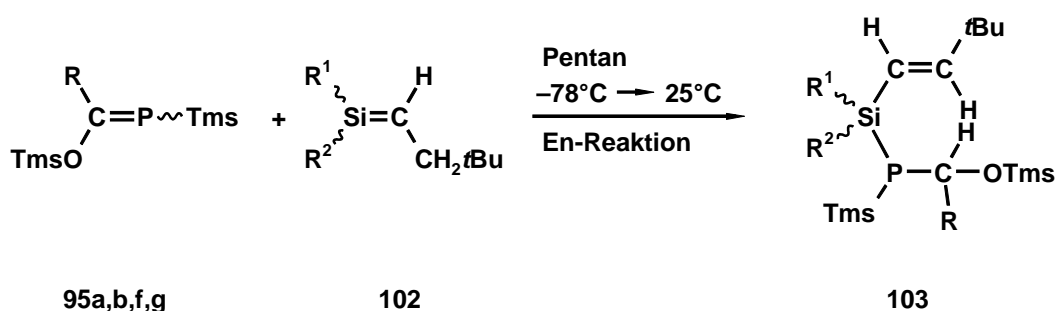
Ihre große Ähnlichkeit zu den Olefinen zeigt sich im Cycloadditionsverhalten der Phosphaalkene. So reagieren sie mit Schwefel oder Selen in [2+1]-Cycloadditionen zu 1,2- λ^3 -Thia- und 1,2- λ^3 -Selenaphosphiranen. Ein Beispiel für die [2+2]-Cycloadditionen der Phosphaalkene liefert die Dimerisierung kinetisch nicht stabilisierter Vertreter der Verbindungsklasse [71]. Mit dipolaren Reagenzien sind verschiedenartige Fünfringe zugänglich. So liefert die Umsetzung des Nitriloxids **96** mit Phosphaalken nach spontaner Abspaltung von Hexamethyldisiloxan das aromatische Oxazaphosphol **98** [12]. Eine Reaktion mit alkylierten Diazoverbindungen **99** verläuft im Gegensatz dazu nur bis zum Primärprodukt **100**. Erst durch Natriumhydroxidkatalyse gelingt die Eliminierung und durch eine sich anschließende 1,5-Wasserstoffverschiebung die Bildung eines aromatischen Diazaphosphols **101** [12].



Mit 1,3-Diensystemen gehen die $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkene erwartungsgemäß Diels-Alder-Reaktionen ein, wobei oftmals komplexe Isomergemische entstehen [71].

6.3 Phosphaalkene als Reaktionspartner in En-Reaktionen

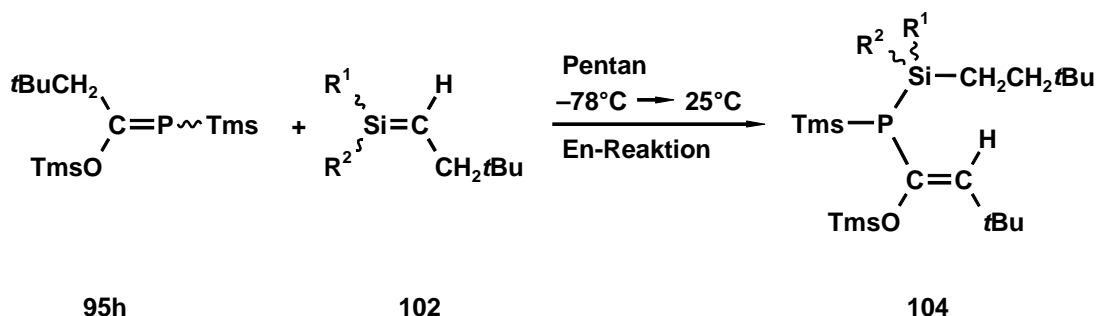
Eine En-Reaktion unter Beteiligung von Phosphaalkenen gelang erstmals *Richter* in unserem Arbeitskreis [120]: Die Umsetzung der Phosphaalkene des *Becker*-Typs mit den *in situ* generierten *Jones*-Silaethenen **102** führt regiospezifisch zu den zweifach silylierten Phosphanen **103**. Hierbei fungieren die hochreaktiven Silene **102** als En-Komponente, eine für diese Substanzklasse ungewöhnliche Eigenschaft.



R = tBu, tPen, iPr, cHexyl

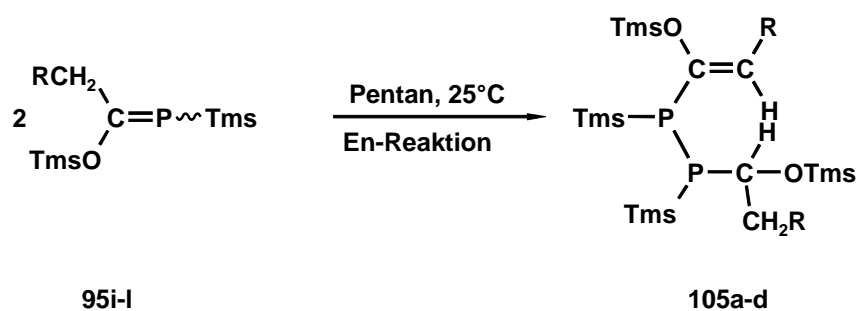
R¹, R² = Me, Ph, Cl

Im Falle des C-*neo*-pentylsubstituierten Phosphaalkens **95h** kehrt sich die Additionsrichtung gerade um: Das Silaethen **102** übernimmt die Rolle des Enophils, während die Phosphorverbindung als En reagiert.



R¹, R² = Me, Ph

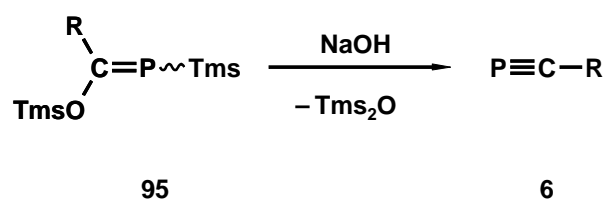
Becker-Phosphaalkene **95** können also in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Methylenkohlenstoff sowohl als Enophil (H-Akzeptor) als auch als En (H-Donor) fungieren. Dies erklärt auch die Beobachtung, daß die kinetisch nicht stabilisierten Phosphaalkene **95i-l** bereits bei Raumtemperatur zu den Diphosphanen **105i-l** dimerisieren [121,122], während bei verwandten sterisch unzureichend substituierten Phosphaalkenen Dimerisierung zu 1,2- oder 1,3-Diphosphetanen eintritt [123-127].



95i, 105a	R = H
95j, 105b	R = Me
95k, 105c	R = Et
95l, 105d	R = <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅

6.4 Synthese und Eigenschaften kinetisch stabilisierter Phosphaalkine

In den letzten zwei Jahrzehnten sind eine Fülle von verschiedenen Strategien zur Darstellung von Phosphaalkinen entwickelt worden. Als ideale Methode für viele Phosphaalkine hat sich die solvensfreie β -Eliminierung von Hexamethyldisiloxan mit katalytischen Mengen Natriumhydroxid ausgehend von den Phosphaalkenen des *Becker*-Typs herausgestellt. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur von 80 bis 150°C ist es erforderlich, die Phosphaalkine sofort aus dem Reaktionsraum in eine gekühlte Vorlage umzukondensieren. Die Verwendung anderer Katalysatoren wie Dieiseneneacarbonyl [128], Tributylammoniumfluorid auf Kieselgel [12], Aluminiumtrichlorid [13,15] oder nukleophiler Carbene [129] ermöglichen Variationen der Synthese.



95,6	a	b	c	f	h
R	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Pen	1-Ad	<i>i</i> Pr	CH ₂ <i>t</i> Bu

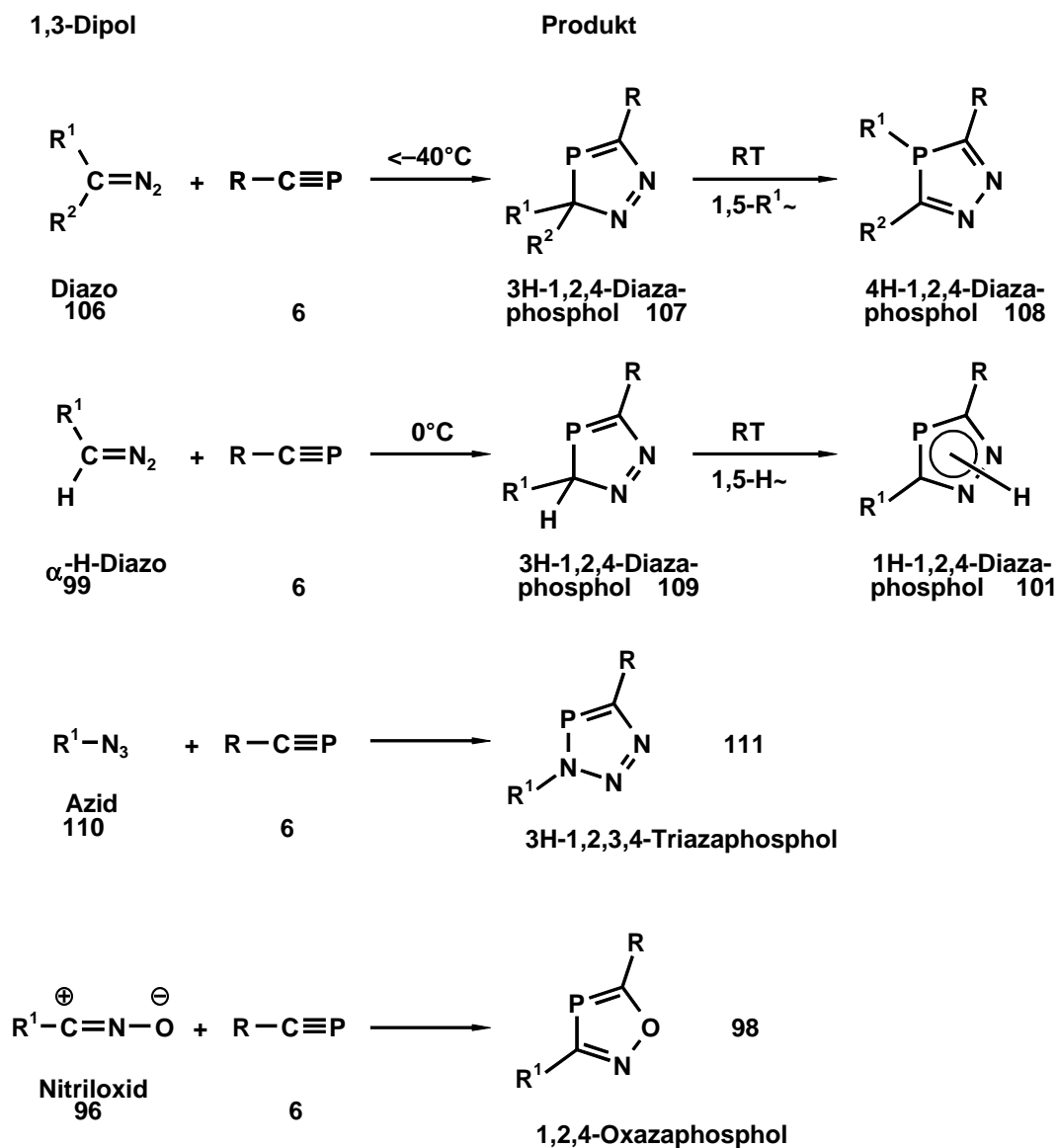
Schon die Namensgebung der Phosphaalkine läßt bezüglich ihrer Reaktivität eine engere Verwandtschaft zu den kohlenstoffanalogen Acetylenen, als zu den homologen Nitrilen vermuten. Diese auch durch die Schrägbeziehung im Periodensystem unterstützte Hypothese wird durch die unterschiedliche elektronische Struktur von P/C-Dreifachbindungen im Vergleich mit N/C-Dreifachbindungen bestätigt: Photoelektronenspektren [130-132] und *ab initio* Studien [133,134] ergeben für die Phosphaalkine ein HOMO vom π -Typ. Die Energiedifferenz zum nächsten, energetisch tieferliegenden Orbital mit n-Charakter (lone pair am Phosphor) ist dabei aber wesentlich größer als bei den homologen Nitrilen [131]. Die höhere Reaktivität der Phosphaacetylene läßt sich auch auf die niedriger liegenden Ionisierungspotentiale der P/C-Dreifachbindung im Vergleich zu denen der N/C-Dreifachbindungen zurückführen. Auch ist die $(3p-2p)\pi$ -Wechselwirkung im Phosphaalkinsystem aufgrund der schlechteren Orbitalüberlappung energetisch ungünstiger, als die entsprechende $(2p-2p)\pi$ -Wechselwirkung im Fall der Nitrile. Bedingt durch die geringere Elektronegativität des Phosphors (nach *Pauling* 2.1 [134]) gegenüber Kohlenstoff (2.5) ist zudem die Bindungspolarität der Phosphaalkine im Vergleich zu den Nitrilen (Stickstoff 3.0) invertiert, betragsmäßig sind die Dipolmomente allerdings viel kleiner [135,136]. Anhand dieser Bindungsverhältnisse kann eine engere Verwandtschaft zu den Acetylenen als zu den Nitrilen abgeleitet werden, die im folgenden Kapitel durch eine vielfältige Cycloadditionschemie der $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine eindrucksvoll belegt wird.

6.5 Cycloadditionsverhalten der $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine

Während bislang nur wenige Beispiele für [2+1]- und [2+2]-Cycloadditionen verwirklicht wurden, ist eine besonders große Vielfalt an [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen der $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine bekannt [32].

Mit Hilfe von 1,3-Dipolen können die $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine eine große Anzahl von heterocyclischen Systemen aufbauen [21,32,137]. Für diese reichhaltige Cycloadditionschemie dienen dabei Diazoverbindungen **99**, **106** [10,11,59,138], Azide **110** [10,59,61], Nitrilylide [10,59,60], Nitrilimine [10,59,60], Nitriloxide **96** [10,59,60], Nitrilsulfide [10,59,60], Mesoionen [58], Nitron [139], Azomethinimine [140], Azomethinylide [141,142], Selenoxo-

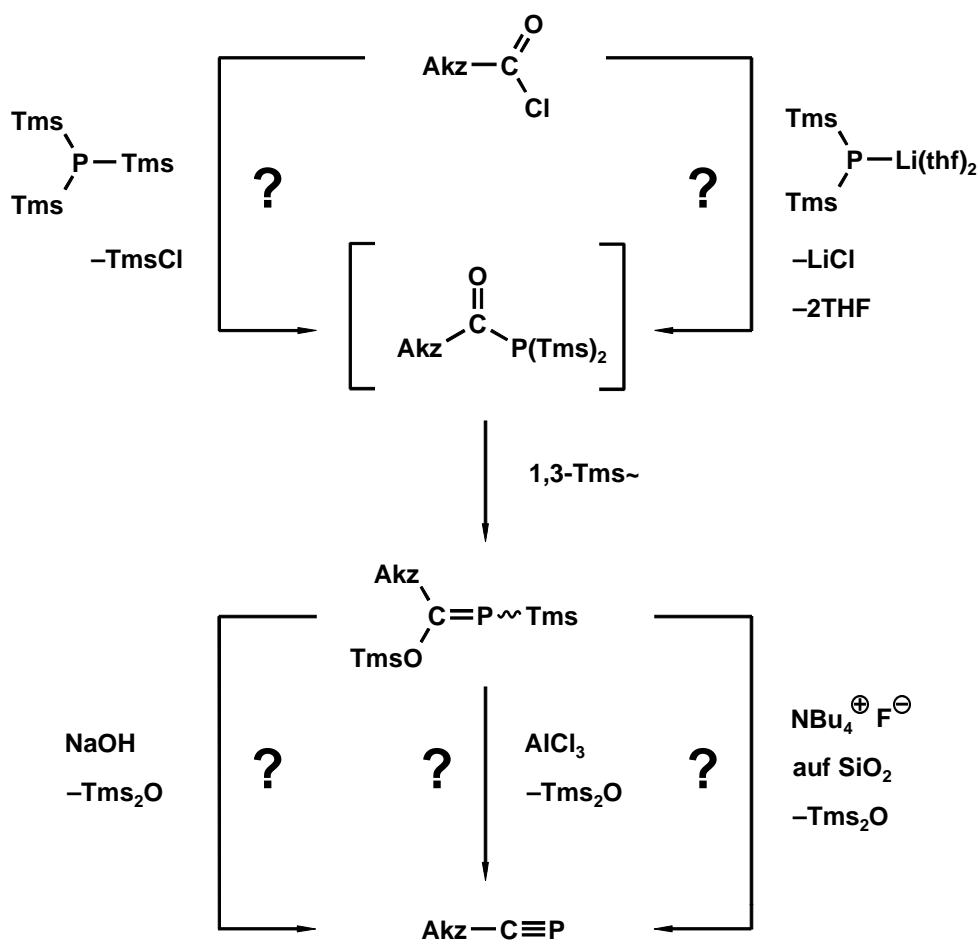
carbene sowie Thioxocarbene [143,144] als Reaktionspartner. Einige dieser Cycloadditionen werden im folgenden Formelschema vorgestellt.



7 Problemstellung

Nach der Entwicklung einer zuverlässigen Synthesemethode für die Darstellung kinetisch stabilisierter Phosphaalkene des *Becker*-Typs und deren erfolgreiche Umsetzung zu Phosphaalkinen sollten im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nach diesen Methoden neue, auch akzeptorsubstituierte Phosphaalkine zugänglich gemacht sowie deren Reaktivität eingehend untersucht werden.

Sollte die Synthese der Phosphaalkene, nicht jedoch die der entsprechenden Phosphaalkine gelingen, so stellt sich die Frage, ob sich diese Vorstufen als Syntheseäquivalente der Phosphaalkine einsetzen lassen.

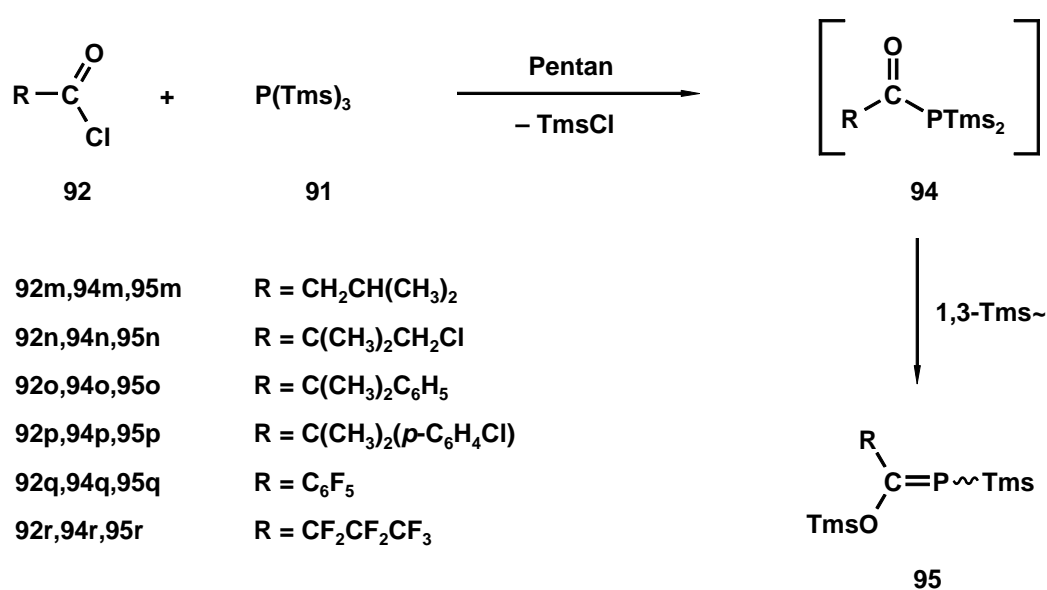


8 Eigene Ergebnisse

Wie bereits in der Einleitung (Kapitel 6.1) geschildert, können zahlreiche Phosphaalkene des *Becker*-Typs durch die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**) oder Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid (**93**) mit den entsprechenden Carbonsäurechloriden **92** zugänglich gemacht werden. Diese Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur unter primärer Bildung eines Acylphosphans, welches dann durch eine spontane 1,3-Trimethylsilylverschiebung in das Phosphaalken übergeht. Meist wird ein *Z/E*-Isomerengemisch erhalten.

8.1 Synthese neuer Phosphaalkene des *Becker*-Typs

Bei der Umsetzung der Carbonsäurechloride **92m-r** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan entstehen in unpolarem Solvens die Phosphaalkene **95m-r**. Im Verlauf dieser Reaktionen findet man keinerlei Hinweise auf die zunächst durch Abspaltung von Chlortrimethylsilan gebildeten Acylphosphane. Bei Raumtemperatur erhält man innerhalb weniger Tage die Phosphaalkene **95m-p**. Die perfluorierten Säurechloride **92q** und **92r** nehmen eine Sonderstellung ein. Sie reagieren mit Verbindung **91** schon bei -78°C in wenigen Minuten zum Phosphaalken ab.



8.2 Spektroskopie der Phosphaalkene

NMR-spektroskopische Untersuchungen verschiedener *E/Z*-Phosphaalkenisomere zeigen, daß die $J_{P,X}$ -Kopplungskonstante des Atoms X eines Substituenten, der zum nichtbindenden Elektronenpaar am Phosphoratom *cis*-ständig angeordnet ist, einen größeren Betrag aufweist, als die Kopplungskonstante des Atoms X eines *trans*-ständigen Restes [145,146]. Anhand der Größe der Kopplungen wird die Konfiguration der Phosphaalkene **95m-r** bestimmt (siehe *Tabelle 13*).

Tabelle 13: Vergleich einiger Kopplungskonstanten von *E/Z*-Phosphaalkenen, J in [Hz]

Phosphaalken	$^4J_{(P=C-O-Si-C)}$	$^5J_{(P=C-O-Si-C-H)}$	$^2J_{(P=C-C)}$	$^3J_{(P=C-C-C)}$
<i>Z-Konfiguration</i>				
95a	<0.3	0.3	24.5	12.5
95m	-	-	30.5	11.2
95n	-	0.6	22.5	12.9 bzw. 19.3
95o	-	-	23.7	5.1 bzw. 17.0
95p	-	-	24.1	4.8 bzw. 16.9
95q	-	-		
95r	2.4	1.2		
<i>E-Konfiguration*</i>				
95b	6.4	1.1	13.8	4.7
95m	7.2	0.8	13.7	3.2
95q	6.3	0.8		
95r	6.4	1.7		

* Aus den ^{31}P -NMR-Spektren geht hervor, daß die Phosphaalkene **95n-p** noch 4-12% *E*-Isomer enthalten (siehe *Tabelle 14*). Wegen des geringen Anteils ist die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale jedoch problematisch.

Ein Vergleich der gefundenen Werte für die ${}^4J_{(P=C-O-Si-C)-}$, ${}^5J_{(P=C-O-Si-C-H)-}$, ${}^2J_{(P=C-C)-}$, und ${}^3J_{(P=C-C-C)-}$ -Kopplungen von **95m-r** mit denen von *E/Z*-Isomerenpaaren schon bekannter Phosphaalkene [10,12,146,147] bestätigt die Zuordnung der Konfiguration. Es ist jedoch problematisch anhand spektroskopischer Daten Konfigurationszuordnungen an Doppelbindungen zu treffen, wenn nicht beide Konfigurationsisomere in ausreichenden Mengen vorliegen. Zieht man jedoch wiederum einen Vergleich mit schon bekannten Phosphaalkenen (z.B. **95a**: R = *t*Bu, **95b**: R = *t*Pen) heran, deren *Z*-Konfiguration belegt ist, so spricht die Größe der Kopplungen im Falle von **95n,o,p** für das Vorliegen der *Z*-Isomere (siehe *Tabelle 13*). Diese Zuordnung harmoniert glänzend mit der Literatur [10,12].

Tabelle 14: Charakteristische ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Phosphaalkene **95m-r** und deren Isomerenverhältnis

Phosphaalken	${}^{31}\text{P}$	Isomerenverhältnis
95m (<i>Z</i>)	115.4	33.5%
95m (<i>E</i>)	116.5	66.5%
95n (<i>Z</i>)	136.4	88%
95n (<i>E</i>)	124.3	12%
95o (<i>Z</i>)	126.1	96%
95o (<i>E</i>)	117.5	4%
95p (<i>Z</i>)	129.1	95%
95p (<i>E</i>)	118.7	5%
95q (<i>Z</i>)	163.0 (dt, ${}^4J_{F,P} = 14.6$ Hz, ${}^6J_{F,P} = 3.4$ Hz)	50%
95q (<i>E</i>)	166.9 (t, ${}^4J_{F,P} = 6.1$ Hz)	50%
95r (<i>Z</i>)	187.3 (qtt, ${}^3J_{F,P} = 58.6$ Hz, ${}^4J_{F,P} = 15.5$ Hz, ${}^5J_{F,P} = 3.0$ Hz)	55%
95r (<i>E</i>)	169.2 (tt, ${}^3J_{F,P} = 8.7$ Hz, ${}^4J_{F,P} = 3.5$ Hz)	45%

Die Phosphorabsorptionen der Phosphaalkene **95m-p** ($\delta = 115.4 - 136.4$) können als konstitutionsbeweisend angesehen werden. Weiterhin kann man den ^{31}P -NMR-Spektren entnehmen, daß die Phosphaalkene **95n-p** hauptsächlich aus dem *Z*-Isomer bestehen. Sehr schwache Resonanzen bei $\delta = 124.3$ (**95n**), 117.5 (**95o**) und 118.7 (**95p**) mit einer Intensität von nur 3-12% können den *E*-Isomeren zugeschrieben werden (siehe *Tabelle 14*).

Die Resonanzen der beiden perfluorierten Phosphaalkene **95q,r** findet man aufgrund ihrer elektronenziehenden Reste bei etwas tieferem Feld (**95q**: *Z* 163.0, *E* 166.9; **95r**: *Z* 187.3, *E* 169.2). Auffällig ist auch das Aufspaltungsmuster dieser Signale. Während für die Phosphaalkene **95m-p** lediglich Singulets im ^{31}P -NMR-Spektrum registriert werden, treten bei **95q** und **95r** aufgrund von Phosphor-Fluor-Kopplungen verschiedene Spinsysteme auf. So beobachtet man für das *E*-Isomer von **95q** ein Triplett bei $\delta = 166.9$ ($^4J_{\text{F,P}} = 6.1$ Hz) und ein Dublett vom Triplett für das *Z*-Isomer bei $\delta = 163.0$ ($^4J_{\text{F,P}} = 14.6$ Hz, $^6J_{\text{F,P}} = 3.4$ Hz).

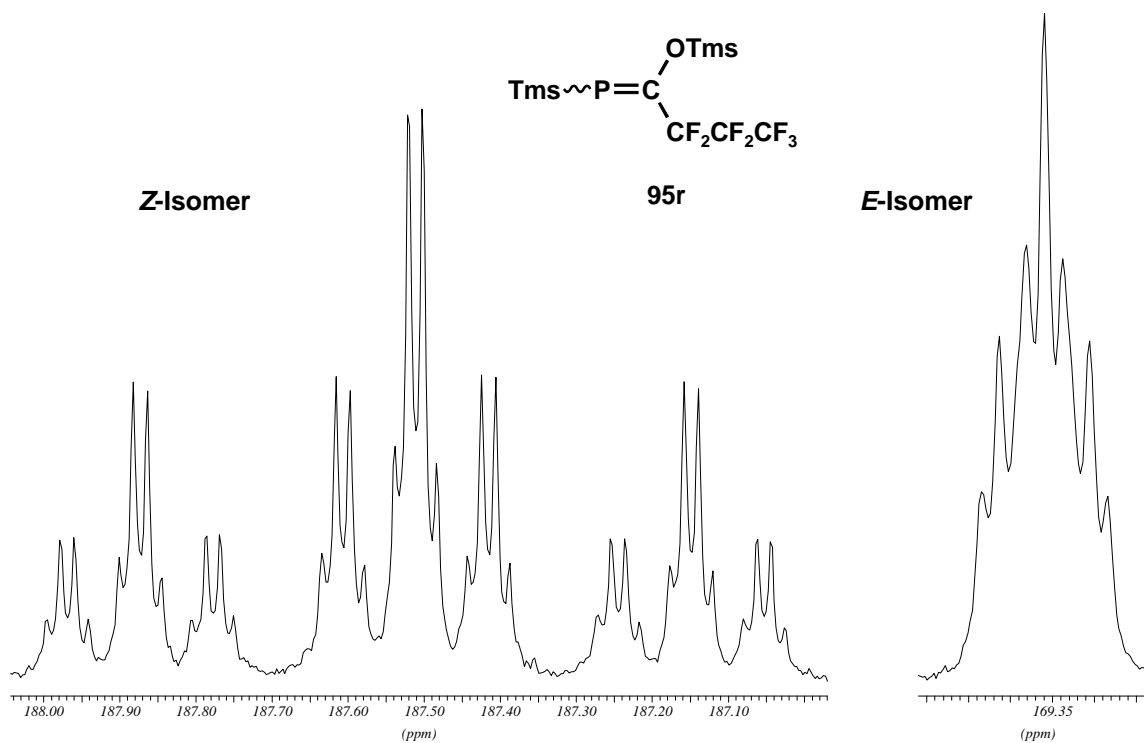


Abbildung 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Phosphaalkens **95r** (in C_6D_6)

Im Fall des Phosphaalkens **95r** detektiert man ein Quartett vom Triplet vom Triplet bei $\delta = 187.3$ (${}^3J_{F,P} = 58.6$ Hz, ${}^4J_{F,P} = 15.5$ Hz, ${}^5J_{F,P} = 3.0$ Hz) und ein Triplet vom Triplet bei $\delta = 169.2$ (${}^3J_{F,P} = 8.7$ Hz, ${}^4J_{F,P} = 3.5$ Hz) (siehe *Abbildung 9*). Während das Signal des *Z*-Isomers noch durch die Trifluormethylgruppe aufgespalten ist, wird dies für das *E*-Isomer nicht mehr beobachtet.

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen jeweils P-gebundene Trimethylsilylgruppen bei $\delta = -0.08 - 0.35$ auf, die durch Phosphorkopplungen (${}^3J_{H,P} = 3.3 - 4.6$ Hz) zu Dubletts aufgespalten sind. Die Signale der Trimethylsiloxygruppe ($\delta = -0.15 - 0.44$) erscheinen als Singulett oder Dublett mit einer maximalen Aufspaltung von 1.7 Hz.

Als konstitutionsbeweisend müssen vor allem die Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffe in den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie deren charakteristische Aufspaltung ($\delta = 188.8 - 223.4$, ${}^1J_{C,P} = 53.8 - 78.7$) angesehen werden. Diese Absorptionsbereiche gelten als typisch für Moleküle mit P/C-Doppelbindungen, in denen der Phosphor dreibindig, aber nur zweifach koordiniert ist [148].

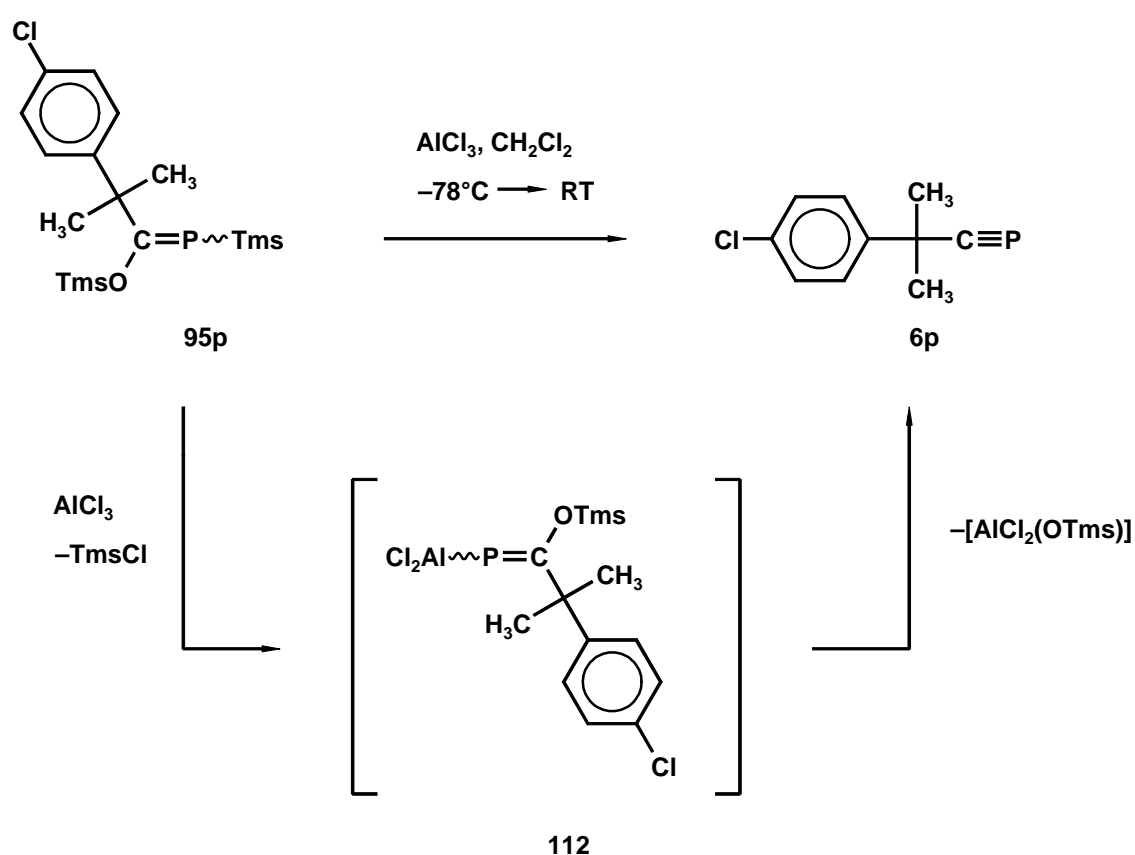
Auch die EI-Massenspektren der Verbindungen **95m-r** belegen das Vorliegen von Phosphaalkenen. Als Basispeak von **95m-p** und **95r** findet man ein Fragment bei $m/z = 73$, welches der Trimethylsilylgruppe entspricht. Weiterhin detektiert man in allen Spektren den typischen Peak bei $m/z = 147$ ($[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3]^+$).

8.3 Synthese des 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylidinphosphans

Alle Versuche, die zuvor beschriebenen neuen Phosphaalkene mit den Standardmethoden in die entsprechenden Phosphaalkine zu überführen, schlugen fehl. Neben Hydrolyseprodukten beobachtet man auch Polymerisation. Nur im Falle der Verbindung **95p** gelingt mit Hilfe von Aluminiumtrichlorid die Darstellung des Phosphaalkins **6p**:

Tropft man bei -78°C zu in Dichlormethan suspendiertem Aluminiumtrichlorid eine Lösung des Phosphaalkens **95p** in Dichlormethan, so erfolgt unter formaler Hexamethyldisiloxan-

eliminierung die Bildung des Phosphaalkins **6p**. Direkt nach Beendigung der Zugabe wird das entstandene Phosphaalkin zusammen mit dem Lösungsmittel durch Umkondensieren aus dem Reaktionsraum entfernt. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks läßt sich **6p** jedoch nicht vom Dichlormethan abtrennen. Die farblose Lösung wird durch Chromatographie an Kieselgel von Verunreinigungen (z.B. $\text{AlCl}_2(\text{OTms})$) befreit und kann zur Weiterreaktion eingesetzt werden. Eine vollständige Abtrennung des Lösungsmittels gelingt jedoch nicht.



Die gefundene Phosphorabsorption bei $\delta = -58.2$ gilt als typisch für Phosphaalkine [32].

Im Protonenspektrum von **6p** erscheinen neben dem Singulett für die sechs Protonen der Methylgruppen ($\delta = 1.22$) zwei Dubletts im aromatischen Bereich ($\delta = 6.83$ und 7.01). Die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 8.7 Hz.

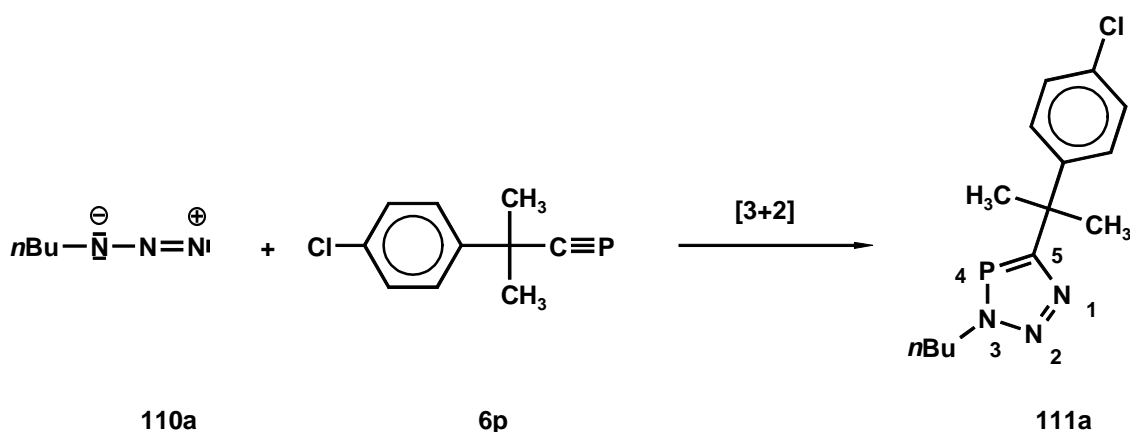
Eine weitere spektroskopische Charakterisierung ist aufgrund der starken Verdünnung in Dichlormethan nicht möglich. Das tatsächliche Vorliegen eines P/C-Dreifachbindungssystems kann jedoch anhand von Folgereaktionen eindeutig bewiesen werden.

8.4 [3+2]-Cycloadditionen des Phosphaalkins **6p**

Die beschriebene, verlässliche Synthese schafft die Voraussetzungen für Reaktionsstudien am Phosphaalkin **6p**. In dieser Arbeit bleiben die Untersuchungen jedoch auf zwei Beispiele von Cycloadditionen beschränkt.

8.4.1 Umsetzung mit *n*-Butylazid

Azide sind geeignete Reaktionspartner für eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Phosphaalkinen. Die regioselektive Cycloaddition von **110a** an das Phosphaacetylen **6p** gelingt schon bei sehr milden Bedingungen und man erhält das Triazaphosphol **111a** in sehr guten Ausbeuten (92%). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit Dichlormethan fällt das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs an.



Schon das EI-Massenspektrum (70eV) belegt eindeutig die vorgeschlagene Zusammensetzung des Reaktionsprodukts. Der Molekülionenpeak wird bei $m/z = 295$ mit einer relativen Intensität von 88% gefunden. Fragmentierungen werden durch Abspaltung von Stickstoff und Alkylresten hervorgerufen.

Für das Phosphoratom detektiert man im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz knapp über 170, also im typischen 1,2,3,4-Triazaphospholbereich.

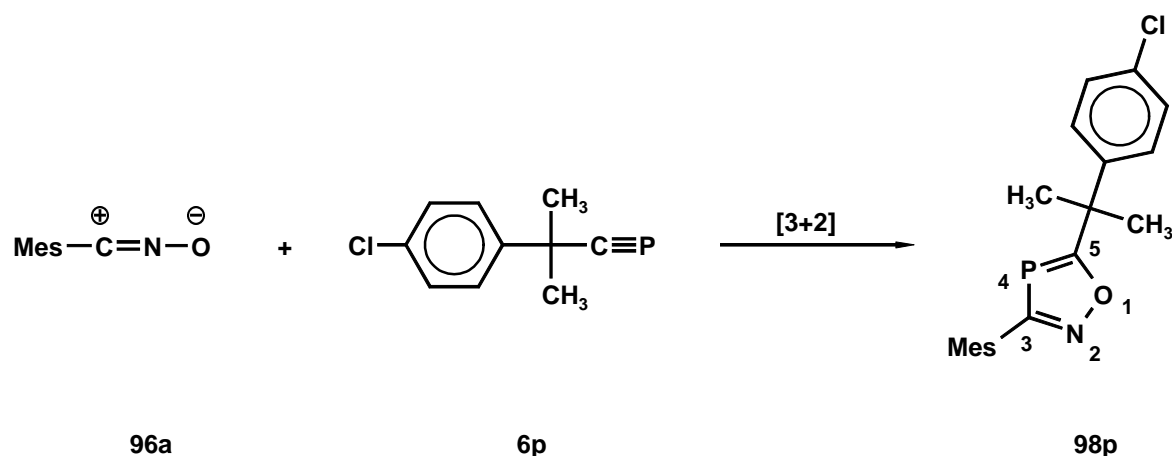
Im protonenkoppelten ^{13}C -Spektrum gibt sich das Phosphaalkenkohlenstoffatom durch ein ebenfalls charakteristisches Dublett bei tiefem Feld zu erkennen ($\delta = 196.7$, $^1J_{\text{P,C}} = 53.8$ Hz). Auch die übrigen Signallagen liegen im Erwartungsbereich.

Das Protonenspektrum zeigt neben den vier für die *n*-Butylgruppe typischen Resonanzen ein Signal für die beiden Methylgruppen bei einem δ -Wert von 1.75. Außerdem absorbieren die aromatischen Protonen in Form zweier Dubletts bei δ -Werten von 7.11 und 7.17 mit einer $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 8.9 Hz.

8.4.2 Umsetzung mit Mesitylnitriloxid

Mesitylnitriloxid hat sich ebenfalls als Reagenz zur Realisierung von [3+2]-Cycloadditionen mit Phosphaalkinen bewährt. Es ist leicht zugänglich und die Reaktionen verlaufen schon bei milden Bedingungen regiospezifisch unter Ausbildung der 1,2,4-Oxazaphosphole.

Zu dem in Dichlormethan vorliegenden Phosphaalkin **6p** gibt man das Mesitylnitriloxid (**96a**) und nach einem Tag erhält man das 1,2,4-Oxazaphosphol **98p**. Die angestrebte optimale sterische Trennung der Mesitylgruppe vom 1-(4-Chlorphenyl)-1-methylethylrest ist für die Dipolorientierung und die damit hervorgerufene Regiospezifität verantwortlich.



Erste Hinweise auf die Bildung des 1,2,4-Oxazaphosphols **98p** können schon dem ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen werden. Die Resonanz bei $\delta = 82.2$ liegt im charakteristischen Bereich für derartige Heterophosphole.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum harmoniert mit dem angenommenen Produkt. Zwei Tieffeldsignale mit großen $^1\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplungen (C3: 179.9, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 61.0$ Hz; C5: 224.3, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 65.9$ Hz) werden für die dem Phosphor benachbarten Ringkohlenstoffatome gefunden. Zusätzlich absorbieren im olefinischen Bereich noch die Kohlenstoffatome des Mesityl- und des chlor-substituierten Phenylrings. Man findet acht verschiedene Signale, von denen drei protonen-substituierten Kohlenstoffatomen entsprechen. Die verbleibenden vier Resonanzen bei hohem Feld werden zum einen von den Methylgruppen des Mesitylrestes (je ein Singulett bei $\delta = 18.6$ und 20.9) und von den Methylgruppen und dem quartären Kohlenstoffatom des Substituenten in 5-Position hervorgerufen (zwei Dubletts bei $\delta = 29.7$ und 44.1). Die Zuordnung dieser Signale erfolgt aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 10.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 7.6$ Hz) und einem DEPT-Experiment.

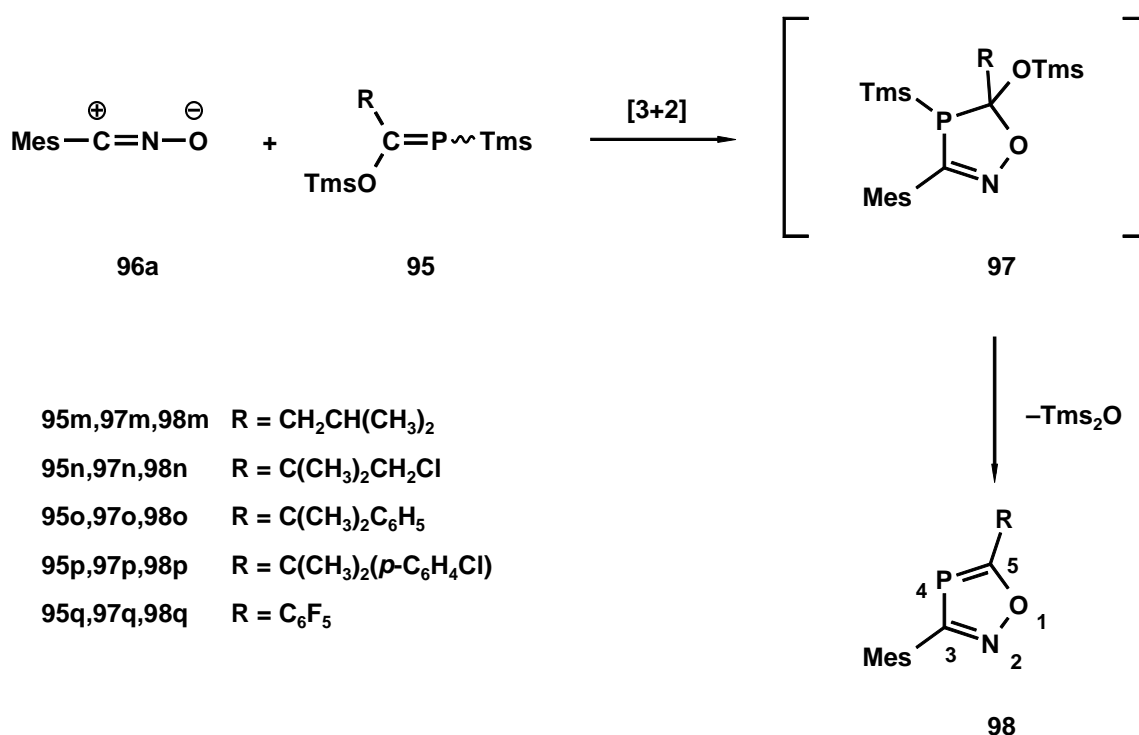
Im ^1H -NMR-Spektrum detektiert man bei hohem Feld drei Singuletts, deren Intensitäten im Verhältnis 6:6:3 stehen. Sie lassen sich den in **98p** vorhandenen Methylgruppen zuordnen, wobei die beiden bei tieferem Feld befindlichen Resonanzen ($\delta = 1.89$ und 2.11) vom Mesitylrest stammen. Im olefinischen Bereich des Spektrums treten die beiden *meta*-ständigen Protonen des Mesitylrestes wie auch die *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen des chlor-substituierten Phenylrings in Resonanz.

8.5 Phosphaalkene als Syntheseäquivalente der Phosphaalkine

Die Synthese der entsprechenden Phosphaalkine gelingt ausgehend von den Phosphaalkenen **95m-o,q,r** auch unter Zuhilfenahme verschiedener Synthesestrategien nicht. Es ist jedoch bekannt, daß Phosphaalkene des *Becker*-Typs in bestimmten Reaktionen unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan als Syntheseäquivalente der Phosphaalkine fungieren.

8.5.1 Umsetzungen mit Mesitylnitriloxid

Setzt man **95p** anstelle von **6p** mit dem Mesitylnitriloxid (**96a**) um, so findet man auch hier das 1,2,4-Oxazaphosphol **98p** als Produkt. Es gibt keinen plausiblen Grund dafür, daß das Nitriloxid die Synthese des Phosphaalkins aus dem Phosphaalken katalysiert und dann das neu gebildete Phosphaalkin **6p** mit **96a** eine Cycloaddition unter Ausbildung des Phosphols eingeht. Daher wird angenommen, daß ausgehend vom Phosphaalken **95p** und dem Mesitylnitriloxid (**96a**) das Dihydrooxazaphosphol **97** gebildet wird. Energetische Gründe (Aromatisierung) rufen eine anschließende spontane Eliminierung von Hexamethyldisiloxan hervor und das Heterophosphol **98** entsteht. Auch die Umsetzungen der Phosphaalkene **95m-o** und **95q** mit diesem 1,3-Dipol liefern in guten Ausbeuten regiospezifisch die 1,2,4-Oxazaphosphole. Lediglich im Falle des perfluorierten Phosphaalkens **95r** führt die Reaktion nicht zum gewünschten Erfolg.



8.5.2 Spektroskopie der Produkte

Die massenspektrometrischen Daten bestätigen die Bildung der 1,2,4-Oxazaphosphole. Die Verbindungen **98m-q** zeigen im EI-Massenspektrum (70eV) ähnliche Fragmentierungen, wobei zuerst Sauerstoff und die Alkylgruppen aus dem Oxazaphosphol abgespalten werden. So findet man in allen Spektren die Peaks bei $m/z = 176$ ($[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NP}]^+$), 145 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}]^+$), 144 ($[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$) und 130 ($[\text{C}_9\text{H}_5\text{P}]^+$).

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **98m-q** zeigen im Vergleich mit denen schon bekannter 1,2,4-Oxazaphosphole keine Besonderheiten. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren detektiert man die Produkte bei 82.2 - 84.8 im typischen Bereich. Eine Ausnahme stellt die Verbindung **98q** dar: Die Phosphorresonanz dieser Verbindung findet man bei etwas tieferem Feld (107.5). Zudem ist das Signal aufgrund von Phosphor-Fluor-Kopplungen zum dublettierten Triplet aufgespalten ($^4J_{\text{F,P}} = 73.7$ Hz, $^6J_{\text{F,P}} = 7.1$ Hz).

In den protonenkoppelten ^{13}C -Spektren findet man neben den Resonanzen für die Substituenten der Verbindungen **98m-q** jeweils zwei weitere Signale. Vergleichbar große $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen für C3 (60.5 - 61.4) sowie für C5 (61.8 - 66.3) belegen, daß beide Kohlenstoffe unmittelbar an das Phosphoratom gebunden sein müssen und zeigen die regiospezifische Bildung nur eines Additionsprodukts. Die Absorptionen differieren stark in ihrer chemischen Verschiebung ($\delta = 179.9 - 180.7$ bzw. $194.0 - 225.1$), wobei die Hochfeldwerte C3 und die Tieffeldsignale C5 zugeordnet werden. Die einzelnen Verschiebungen dieser heteroaromatischen C-Atome, bei denen sich der Einfluß der unterschiedlichen Substituenten nur im Falle von **98q** stärker bemerkbar macht, sind in *Tabelle 15* zusammengefaßt.

Schließlich zeigen sich in allen ^1H -Spektren die drei verschiedenen Absorptionen der Mesitylgruppe und die Resonanzen des zweiten Substituenten des Oxazaphosphols treten in allen Fällen bei typischen Werten auf. Daher soll hier nicht näher darauf eingegangen und auf den **Experimentellen Teil** verwiesen werden.

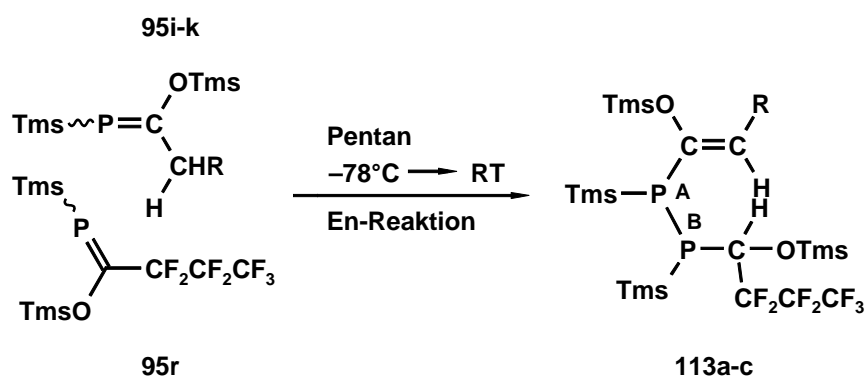
Tabelle 15: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der C-Atome C3 und C5 von **98m-q**
 δ in [ppm], J in [Hz], in C_6D_6

Phosphaalken	C3	C5
95m ($^1J_{\text{C,P}}$)	180.4 (61.0)	215.7 (61.8)
95n ($^1J_{\text{C,P}}$)	180.0 (61.4)	220.6 (65.1)
95o ($^1J_{\text{C,P}}$)	180.0 (61.0)	225.1 (66.3)
95p ($^1J_{\text{C,P}}$)	179.9 (61.0)	224.3 (65.9)
95q ($^1J_{\text{C,P}}$)	180.7 (60.5, $^5J_{\text{C,F}} = 4.1$)	194.0 (64.1)

8.6 En-Reaktionen von **95r** mit kinetisch nicht stabilisierten Phosphaalkenen

8.6.1 Darstellung der Diphosphane **113a-c**

Als En-Reaktion bezeichnet man die thermische „indirekt substituierende Addition“ einer ungesättigten Verbindung, dem Enophil, an ein Alken mit mindestens einem allylischen Wasserstoffatom, dem En. Diese Addition umfaßt eine Allylwanderung einer Doppelbindung, die Übertragung eines allylischen Protons auf das Enophil und die Ausbildung einer Bindung zwischen den beiden Komponenten [149]. En-Reaktionen unter Beteiligung von Phosphaalkenen konnten schon früher realisiert werden [120-122,150-153]. Ein besonderes Beispiel hierfür ist die Dimerisierung kinetisch nicht stabilisierter Phosphaalkene des *Becker*-Typs unter Ausbildung der Diphosphane **105** (siehe Kapitel 6.3). Während sich das Phosphaalken **95r** in zahlreichen Umsetzungen als zu reaktiv erweist und lediglich Zersetzungsprodukte entstehen, erhält man bei der Zugabe von **95r** zu den frisch synthetisierten kinetisch nicht stabilisierten Phosphaalkenen bei -78°C die Diphosphane **113** durch En-Reaktionen. Die Enophilie des Phosphaalkens **95r** ist dabei so groß, daß keine Dimere der α -H-substituierten Phosphaalkene **95i-k** in der Reaktionslösung nachgewiesen werden können.



- 95i,113a R = H
 95j,113b R = CH₃
 95k,113c R = CH₂CH₃

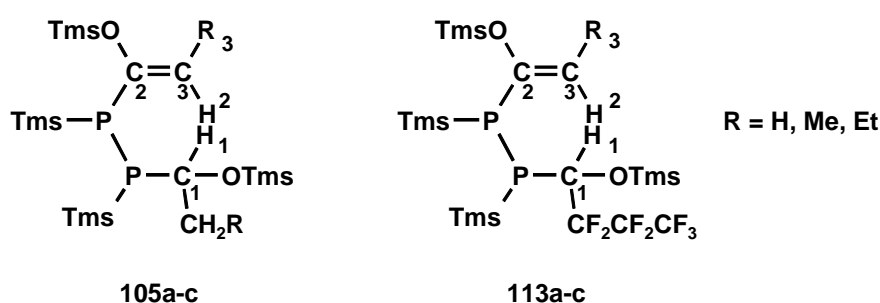
8.6.2 Spektroskopie der Diphosphane 113a-c

In den ³¹P-NMR-Spektren findet man jeweils ein breites Dublett für P_A und ein dublettiertes Doppeldublett für P_B zwischen -100 und -87. Die P/P-Bindung wird durch die ¹J_{P,P}-Kopplungskonstanten von 228.8 - 240.7 Hz eindeutig bestätigt. Weitere Aufspaltungen des Signals für das Phosphoratom P_B erfolgen durch die diastereotopen Fluoratome des perfluorierten Substituenten.

Bedenken bezüglich der Konstitutionen von **113a-c** werden schon durch die ¹³C-NMR-Spektren ausgeräumt. Die vier verschiedenen Trimethylsilyl- bzw. Trimethylsiloxygruppen treten bei Werten von δ = -0.3 - 1.5 in Resonanz. Für die zentrale 2,3-Diphospha-4-penten-einheit registriert man ein charakteristisches Multipllett bei 73.5 - 74.0 für das nunmehr sp³-hybridisierte C1-Atom, dessen Kopplungskonstanten wegen der zahlreichen Aufspaltungen durch die beiden Phosphoratomme sowie den perfluorierten Rest nicht eindeutig angegeben werden können. Aufgrund der Bildung einer C/C-Doppelbindung findet man für die Kohlenstoffatome C3 und C2 Signale zwischen 105.5 und 158.4. Sie werden lediglich durch das P_A-Atom zu Dubletts aufgespalten.

Der Vergleich mit den bekannten Dimeren **105a-c** der hier eingesetzten kinetisch nicht stabilisierten Phosphaalkene **95i-k** zeigt eine gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen und auch bezüglich der Aufspaltungsmuster der ^{13}C -Resonanzen (siehe *Tabelle 16*).

Tabelle 16: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der zentralen Einheit der Dimere **105a-c** und der Diphosphane **113a-c**



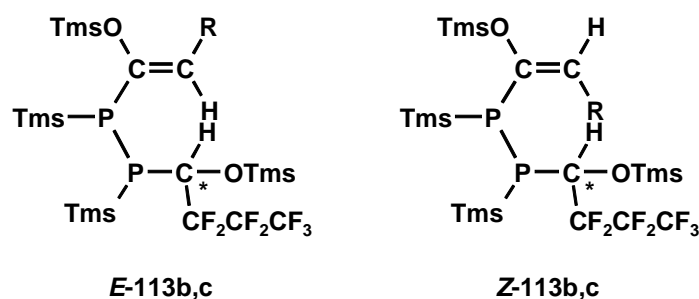
	105a	105b	105c	113a	113b	113c
C1 ($^1J_{\text{C,P}}$)	68.7 (20.9)	75.1 (20.2)	73.3 (21.4)	74.0 (*)	73.6 (*)	73.6(*)
C3 ($^2J_{\text{C,P}}$)	103.7 (35.5)	122.7 (21.4)	123.5 (29.8)	105.5 (44.5)	119.2 (3.2)	126.9 (6.4)
C2 ($^1J_{\text{C,P}}$)	158.7 (34.2)	148.3 (41.3)	150.7 (41.3)	158.4 (36.5)	147.5 (16.9)	146.1 (18.5)

(*) Die $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstante kann aufgrund der starken Aufspaltungen durch die Fluoratome nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Kohlenstoffatome der perfluorierten Reste erscheinen im Bereich von 105 bis 125, wobei für das mittlere C-Atom des perfluorierten Restes ein Quartett vom Triplet und für die CF_3 -Gruppe ein Triplet vom Quartett gefunden wird. Aufgrund der Überlappung der Signale der an C1 gebundenen CF_2 -Gruppe mit denen der beiden anderen fluorsubstituierten Kohlenstoffatome und wegen der starken Aufspaltung dieser Gruppe auch durch die Phosphoratome ist keine genaue Aussage über die Multiplizität dieses Signals möglich.

Ebenso untermauert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den Ablauf einer En-Reaktion und die damit einhergehende Bildung einer C/C-Doppelbindung. Das Wasserstoffatom H3 (*trans*-ständig zum Phosphor) der Verbindung **113a** absorbiert bei einem δ -Wert von 4.62 mit einer $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplung von 32.9 Hz. Das Signal des Wasserstoffatoms H2 wird bei 4.95 mit einer deutlich kleineren Kopplung von 10.1 Hz gefunden und kann eindeutig als *cis*-ständig zum Phosphor beschrieben werden [79]. Diese beiden Signale zeigen mit ihrer chemischen Verschiebung und den stark unterschiedlichen $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstanten die Bildung einer Ethyleneinheit an. Ebenso charakteristisch für **113a** ist die Resonanz bei $\delta = 5.10$ für H1. Mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten findet man für dieses einzelne Proton ein Dublett vom Dublett mit $^3J_{\text{F,H}}$ -Kopplungen von 19.7 und 9.9 Hz. Durch die Nachbarschaft der beiden Phosphoratome erfolgt eine weitere Aufspaltung zum Multipllett.

Im Fall der beiden Diphosphate **113b** und **113c** ist die Entstehung zweier verschiedener Isomere denkbar: Zum einen ist die Bildung eines Diphosphans, das an der C/C-Doppelbindung eine *cis*-Anordnung des Alkylrestes zum Phosphor (*Z*-**113b,c**) aufweist, zum anderen ein Molekül mit *trans*-Anordnung (*E*-**113b,c**) möglich.

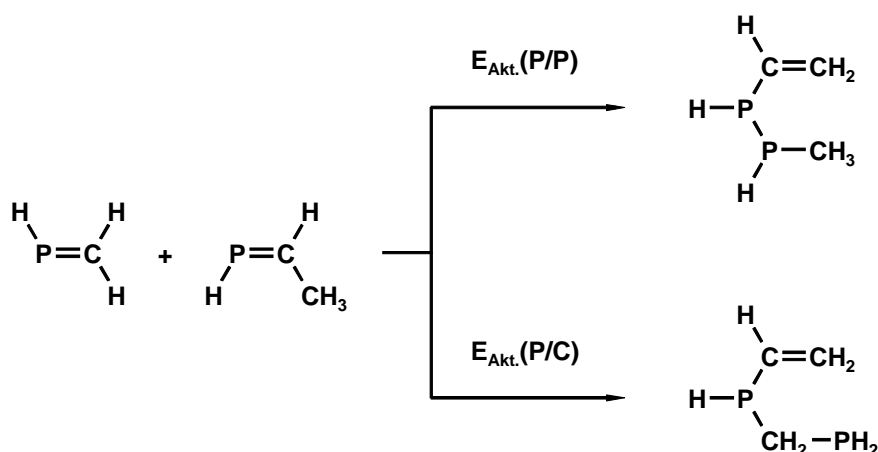


Da jedoch keine Signalverdopplung in den Spektren gefunden wird, kann das gleichzeitige Auftreten beider Isomere ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen des olefinischen Protons sollte eine eindeutige Entscheidung zugunsten eines Isomers getroffen werden können. Da diese Protonen jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen aufweisen, liegt der Verdacht nahe, daß es sich bei den gebildeten Molekülen um die *E*-Isomere **113b,c** mit einer *cis*-Anordnung des Protons zum Phosphor handelt. Die Aufspaltung der Signale zum Quartett bzw. zum Triplet erfolgt durch die benachbarten Methyl- bzw. Methylen Gruppen.

8.6.3 *Ab initio* Untersuchungen zur Phospha-En-Reaktion

Nach der Entdeckung der En-Reaktion durch *Alder* im Jahre 1943 [154] wurde die Reaktion sowohl experimentell als auch theoretisch ausführlich untersucht [155-159]. Heute nimmt man für die meisten En-Reaktionen einen konzertierten Reaktionsverlauf an. Sie lassen sich gemäß der Woodward-Hoffmann-Nomenklatur als symmetrieerlaubte $[\pi^2_s + \pi^2_s + \sigma^2_s]$ -pericyclische Reaktionen beschreiben [160]. Mit dem sechsgliedrigen Übergangszustand ähnelt diese Reaktion der Diels-Alder-Reaktion und der 1,5-sigmatropen Wasserstoffverschiebung.

In diesem Kapitel soll nun näher auf die theoretische Untersuchung der En-Reaktion zweier Phosphaalkene, wobei eines der beiden ein allylisches Proton besitzt und somit als En fungiert, eingegangen werden. Um Informationen hinsichtlich des Ablaufs der Reaktion zu erhalten, wurden von *Löber* in unserem Arbeitskreis mit dem Gaussian92/94-Programmpaket *ab initio* MO-Rechnungen zu den Übergangsstrukturen durchgeführt [161,162]. Als Modellverbindungen wurden die unsubstituierten Grundkörper, das Methylidenphosphan und das Z-Ethylidenphosphan, das sich in den Rechnungen im Vergleich zum *E*-Isomer als energetisch günstiger herausstellte, gewählt.



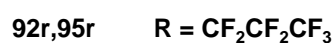
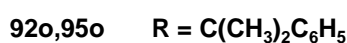
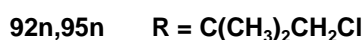
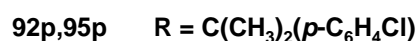
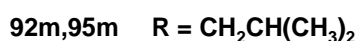
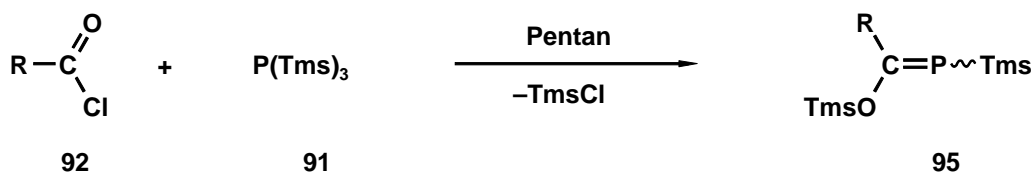
Die Berechnungen der Übergangsstrukturen und Aktivierungsenergien auf MP4/6-31+G*-Niveau sagen für die Reaktion einen regiospezifischen Verlauf unter P/P-Bindungsknüpfung voraus ($E_{\text{Akt.}}(\text{P/P}) = 10.10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{Akt.}}(\text{P/C}) = 22.20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), was dann auch im Experiment bestätigt wird [68].

9 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieses Beitrages zur vorliegenden Dissertation steht die Synthese neuer, im Besonderen auch akzeptorsubstituierter Phosphaalkine. Als Grundlage für die Darstellung dieser Verbindungsklasse werden drei schon bekannte und im Fall des *tert*-Butylphosphaalkins und Mesitylphosphaalkins bewährte Synthesemethoden ausgewählt.

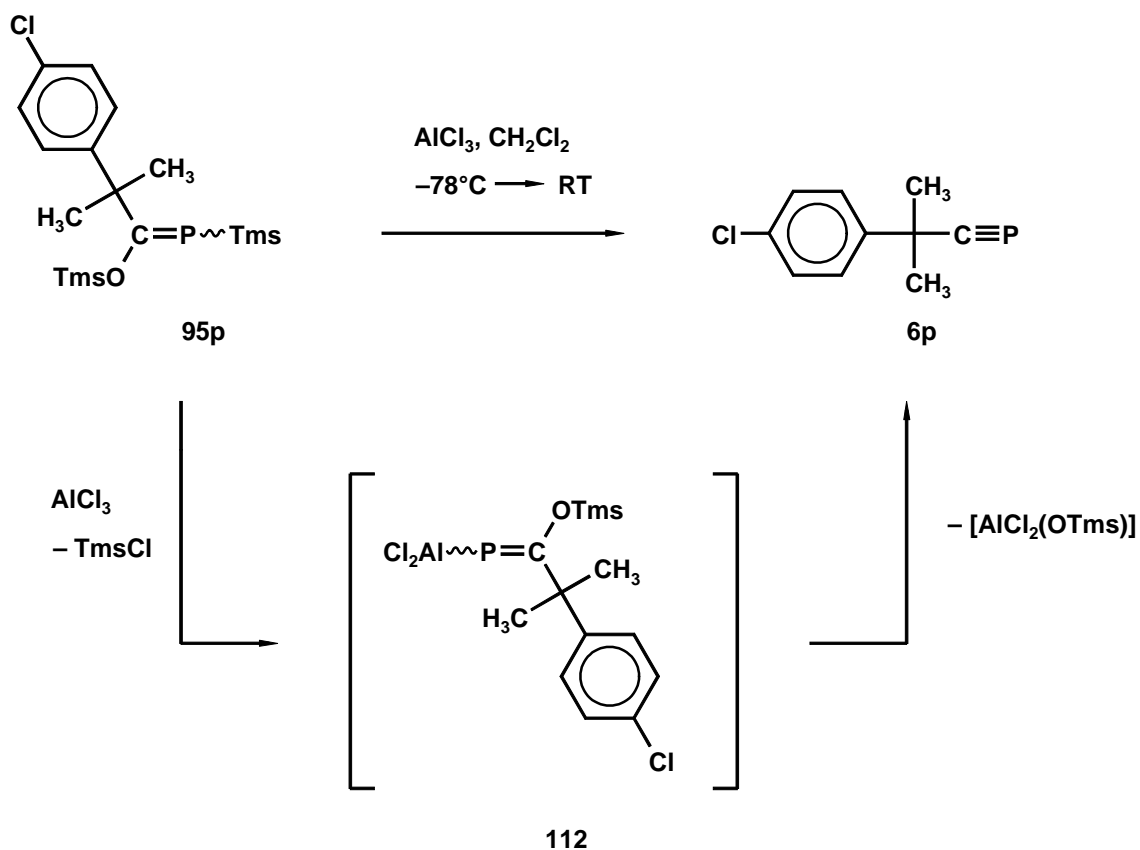
9.1 Synthese neuer Phosphaalkene

Bringt man die Säurechloride **92m-r** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan **91** zur Reaktion, so erhält man die Phosphaalkene **95m-r** in guten Ausbeuten (58 - 95%). Während die Umsetzungen der Säurechloride **92m-p** zu den entsprechenden Phosphaalkenen **95m-p** bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage erfolgen, verläuft die Reaktion der perfluorierten Verbindungen **92q** und **92r** schon bei -78°C innerhalb von 20 Minuten.



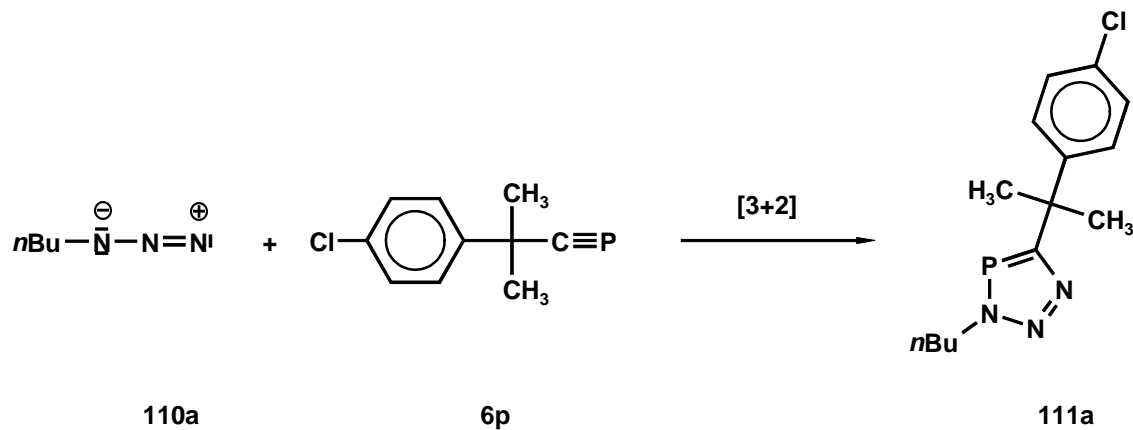
9.2 Synthese des Phosphaalkins **6p**

Mit Hilfe der Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid gelingt nur im Fall des Phosphaalkens **95p** eine formale Hexamethyldisiloxaneliminierung und damit die Darstellung des Phosphaalkins **6p**. Die Reaktion wird bei -78°C durchgeführt und ist innerhalb einer halben Stunde beendet. Das gebildete Phosphaalkin **6p** wird zusammen mit dem Lösungsmittel direkt nach Beendigung der Reaktion aus dem Reaktionsraum entfernt. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks läßt es sich jedoch nicht vom Dichlormethan abtrennen, so daß die Isolierung von **6p** nicht gelingt.

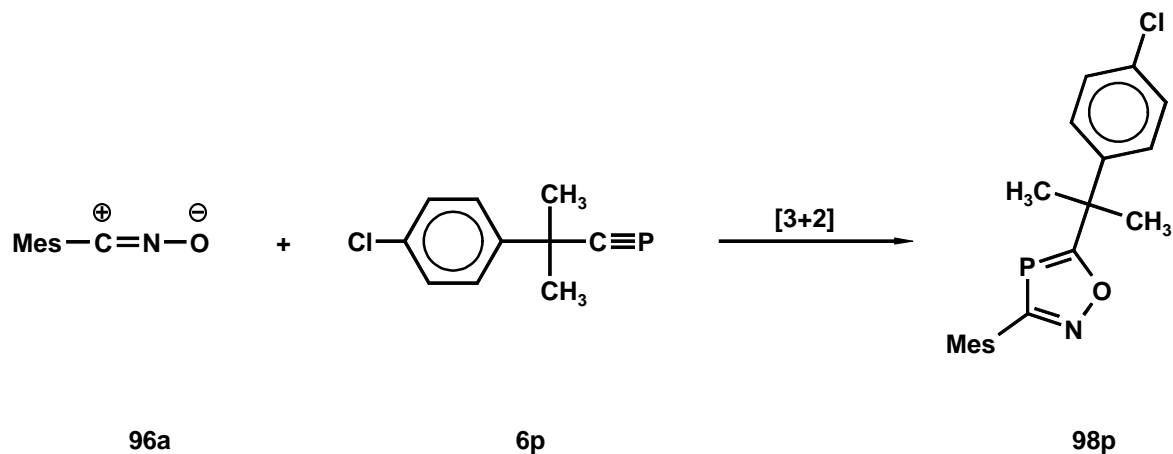


9.3 Cycloadditionsverhalten des Phosphaalkins **6p**

Die Entstehung von **6p** steht jedoch außer Frage, da bei Umsetzungen mit *n*-Butylazid das Triazaphosphol **111a** erhalten wird. Die Umsetzung des 1,3-Dipols mit der Alkinvorstufe **95p** verläuft hingegen unspezifisch.

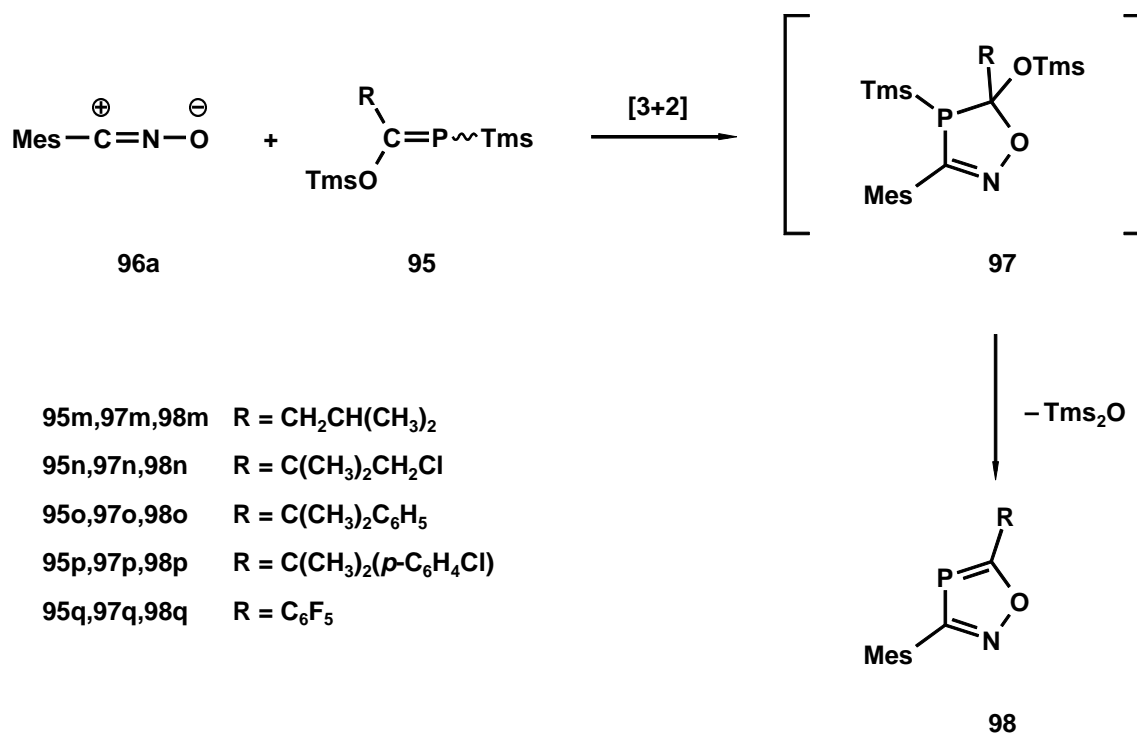


Weiterhin führt die Umsetzung von **6p** mit Mesitylnitriloxid zum Oxazaphosphol **98p**.



9.4 Phosphaalkene als Syntheseäquivalente der Phosphaalkine

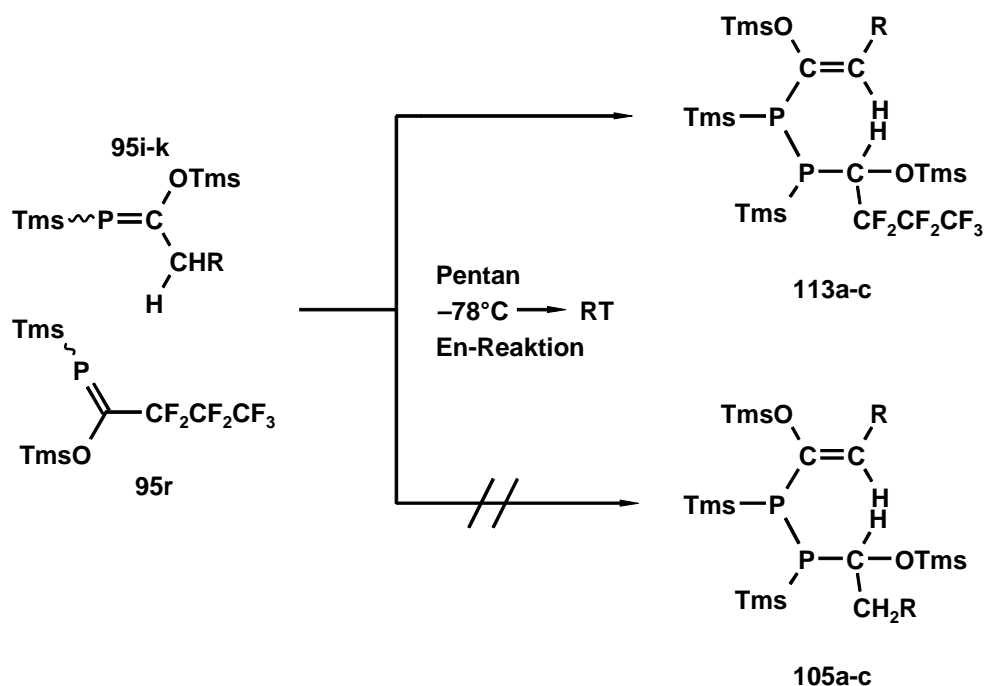
Während die Synthese der Phosphaalkine aus den Phosphaalkenen **95m-o,q,r** weder NaOH- noch AlCl₃- oder NBu₄F-vermittelt gelingt, zeigt sich jedoch, daß die Phosphaalkene **95m-q** in Umsetzungen mit Mesitylnitriloxid als Syntheseäquivalente der entsprechenden Phosphaalkine fungieren.



9.5 Phospha-En-Reaktion mit einem perfluorierten Phosphaalken

Schon bei -78°C reagiert das perfluorierte Phosphaalken **95r** mit Mesitylnitriloxid in einer unspezifischen Reaktion. Alle Umsetzungen, in denen es als Syntheseäquivalent des entsprechenden Phosphaalkens fungieren könnte, schlagen fehl.

Gegenüber kinetisch nicht stabilisierten Phosphaalkenen verhält sich **95r** allerdings als Enophil. Ebenfalls schon bei -78°C geht es eine Phospha-En-Reaktion zum Diphosphan **113** ein. Die bekannte Dimerisierung der Phosphaalkene mit primärem Rest an der P/C-Doppelbindung kann nicht beobachtet werden. Geht man zu Phosphaalkenen mit sekundären Substituenten über, so wird auch bei den sehr milden Bedingungen keine spezifische Reaktion mehr gefunden.



10 Experimenteller Teil

10.1 Ausgangsverbindungen

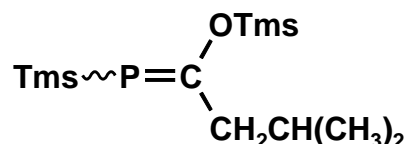
Nach Literaturvorschrift synthetisierte Ausgangsverbindungen:

Nr.	Verbindung	Literatur
91	Tris(trimethylsilyl)phosphan	[163]
92o	2-Methyl-2-phenylpropionsäurechlorid	[164]
92p	2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropionsäurechlorid	[165]
95i	[1-(Trimethylsiloxy)ethyliden]trimethylsilylphosphan	[121]
95j	[1-(Trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan	[121]
95k	[1-(Trimethylsiloxy)butyliden]trimethylsilylphosphan	[121]
96a	Mesitylnitroxid	[166]
110a	<i>n</i> -Butylazid	[167]

Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren handelsübliche Präparate.

10.2 Phosphaalkene

Z/E-[3-Methyl-(1-trimethylsiloxy)butyliden]trimethylsilylphosphan (**95m**)



- Ansatz:** 0.3 ml (1 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**)
 0.5 ml (1 mmol) 3-Methylbuttersäurechlorid (**92m**)
- Solvens:** 6 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer Lösung des Tris(trimethylsilyl)phosphans in Pentan tropft man das Säurechlorid **92m** und läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 3d bei Raumtemperatur rühren.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.244 g (93%), intensiv gelbes Öl
 Isomerenverhältnis *Z* : *E* = 1 : 2
- Siedepunkt:** 120°C, 2.2·10⁻² mbar
- ¹H-NMR (C₆D₆):**
- | | | | |
|-------------------|-----|------|---|
| <i>Z</i> -Isomer: | δ = | 0.13 | (s, 9H, OSi(CH ₃) ₃) |
| | | 0.36 | (d, ³ J _{H,P} = 3.3 Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃) |
| | | 0.84 | (d, ³ J _{H,H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂) |
| | | 2.12 | (m, 1H, CH(CH ₃) ₂) |
| | | 2.37 | (dd, ³ J _{H,P} = 13.6 Hz, ³ J _{H,H} = 7.0 Hz, 2H, CH ₂) |

<i>E</i> -Isomer:	0.33	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 4.1$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
	0.40	(d, $^5J_{\text{H,P}} = 0.8$ Hz, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
	0.92	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, CH(<u>CH</u> ₃) ₂)
	2.12	(m, 1H, <u>CH</u> (CH ₃) ₂)
	2.60	(dd, $^3J_{\text{H,P}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H, CH ₂)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

<i>Z</i> -Isomer:	δ =	1.1	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.0$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		1.4	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		22.6	(s, CH(<u>CH</u> ₃) ₂)
		27.7	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 11.2$ Hz, <u>CH</u> (CH ₃) ₂)
		54.8	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 30.5$ Hz, CH ₂)
		216.0	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 70.7$ Hz, C=P)
<i>E</i> -Isomer:		0.4	(d, $^4J_{\text{C,P}} = 7.2$ Hz, OSi(CH ₃) ₃)
		2.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.0$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		22.3	(s, CH(<u>CH</u> ₃) ₂)
		27.4	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.2$ Hz, <u>CH</u> (CH ₃) ₂)
		55.6	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.7$ Hz, CH ₂)
		222.5	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 60.2$ Hz, C=P)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆):

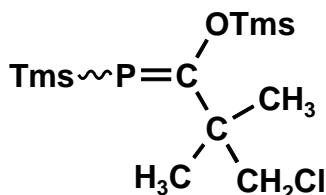
<i>Z</i> -Isomer:	δ =	115.4	(s, 33.5%)
<i>E</i> -Isomer:		116.5	(s, 66.5%)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	262	12%	[M] ⁺
	159	22%	[M-PSi(CH ₃) ₃ +H] ⁺
	147	70%	[(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	85	24%	[C ₅ H ₉ O] ⁺
	73	100%	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
	57	37%	[C ₄ H ₉] ⁺

IR (Film): $\bar{\nu} = 2957, 2929, 2897, 2869, 1464, 1384, 1367, 1341, 1288, 1251,$
1196, 1077, 842

Z/E-[3-Chlor-2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan (95n)



Ansatz: 1.0 ml (3.4 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**)
0.44 ml (3.4 mmol) 3-Chlor-2,2-dimethylpropionsäurechlorid (**92n**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer Lösung des Tris(trimethylsilyl)phosphans in Pentan tropft man das Säurechlorid **92n** und rührt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 3d bei Raumtemperatur.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.

Ausbeute: 0.867 g (86%), intensiv gelbes Öl
Isomerenverhältnis Z : E = 22 : 3

Siedepunkt: 100°C, $1.7 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

Z-Isomer: $\delta = 0.20$ (d, $^5J_{\text{H,P}} = 0.6$ Hz, 9H, OSi(CH₃)₃)
 0.24 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 4.0$ Hz, 9H, Si(CH₃)₃)
 1.23 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 1.4$ Hz, 6H, C(CH₃)₂)

3.54 (s, 2H, CH₂Cl)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆):

<i>Z</i> -Isomer:	δ =	1.3	(d, ² J _{C,P} = 9.6 Hz, Si(CH ₃) ₃)
		2.2	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		26.1	(d, ³ J _{C,P} = 12.9 Hz, C(CH ₃) ₂)
		49.7	(d, ² J _{P,C} = 22.5 Hz, C(CH ₃) ₂)
		53.8	(d, ³ J _{C,P} = 19.3 Hz, CH ₂ Cl)
		219.4	(d, ¹ J _{C,P} = 78.7 Hz, C=P)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆):

<i>E</i> -Isomer:	δ =	124.3	(s, 12%)
<i>Z</i> -Isomer:		136.4	(s, 88%)

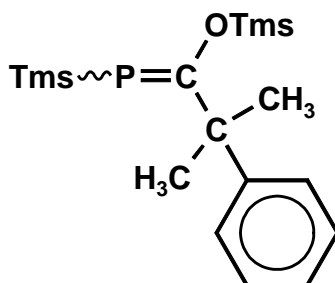
EI-MS:

(70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	296	8 %	[M] ⁺
	261	17 %	[M-Cl] ⁺
	187	8 %	[M-Si(CH ₃) ₃ -Cl+H] ⁺
	173	12 %	[M-OSi(CH ₃) ₃ -Cl+H] ⁺
	147	24 %	[(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	73	100 %	[Si(CH ₃) ₃] ⁺

IR (Film):

$\bar{\nu}$ = 2955, 1897, 1653, 1468, 1384, 1362, 1256 (CCl), 1222, 1200, 1158, 1034

Z/E-[2-Methyl-2-phenyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]trimethylsilylphosphan (95o)

Ansatz:	0.3 ml (1 mmol)	Tris(trimethylsilyl)phosphan (91)
	0.5 ml (1 mmol)	2-Methyl-2-phenylpropionsäurechlorid (92o)
Solvens:	3 ml Pentan	
Reaktionsbed.:	Zu einer Lösung des Tris(trimethylsilyl)phosphans in Pentan tropft man das Säurechlorid 92o und läßt danach die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 6d bei RT rühren.	
Aufarbeitung:	Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.	
Ausbeute:	0.308 g (95%), hellgelbes Öl Isomerenverhältnis Z : E = 96 : 4	
Siedepunkt:	140°C, 5·10 ⁻³ mbar	
¹H-NMR (C₆D₆):	δ =	
	-0.15	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
	0.34	(d, ³ J _{H,P} = 3.8 Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
	1.59	(d, ⁴ J _{H,P} = 1.3 Hz, 6H, C(CH ₃) ₂)
	7.02	(t, ³ J _{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H _{arom.} - <i>para</i>)
	7.11	(pt, ³ J _{H,H} = 7.6 Hz, 2H, H _{arom.} - <i>meta</i>)
	7.38	(d, ³ J _{H,H} = 7.4 Hz, 2H, H _{arom.} - <i>ortho</i>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$	1.3	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 10.1$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
	2.1	(s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)
	31.4	(d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 17.0$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)
	52.6	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 23.7$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$)
	126.7	(s, $\text{C}_{\text{arom.}-\textit{para}}$)
	127.0	(d, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 1.7$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}-\textit{ortho}}$)
	128.5	(s, $\text{C}_{\text{arom.}-\textit{meta}}$)
	146.3	(d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 5.1$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}-\textit{ipso}}$)
	223.4	(d, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 58.6$ Hz, $\text{C}=\text{P}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

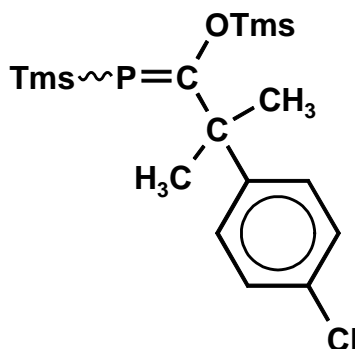
<i>E</i> -Isomer:	$\delta =$	117.5	(s, 4%)
<i>Z</i> -Isomer:		126.1	(s, 96%)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	324	7%	$[\text{M}]^+$
	252	16%	$[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3+\text{H}]^+$
	221	7%	$[\text{M}-\text{PSi}(\text{CH}_3)_3+\text{H}]^+$
	205	5%	$[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$
	147	14%	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3]^+$
	119	24%	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$
	105	8%	$[\text{HPSi}(\text{CH}_3)_3]^+$
	91	14%	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$
	73	100%	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

IR (Pentan): $\bar{\nu} =$ 2974, 2949, 2850, 1461, 1261, 1239, 1225, 1024, 862, 844, 758

Z/E-[2-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan (95p)



- Ansatz:** 0.37 ml (1.3 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**)
 0.28 mg (1.3 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropionsäurechlorid (**92p**)
- Solvens:** 3 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer Lösung des Tris(trimethylsilyl)phosphans in Pentan tropft man eine Pentanlösung des Säurechlorids **92p** und läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 3d rühren.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.409 g (88%), intensiv gelbes Öl
 Isomergemisch Z : E = 19 : 1
- Siedepunkt:** 150°C, 5·10⁻³ mbar
- ¹H-NMR (C₆D₆):**
- | | | |
|-----|-------|---|
| δ = | -0.15 | (s, 9H, OSi(CH ₃) ₃) |
| | 0.31 | (d, ³ J _{H,P} = 4.1 Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃) |
| | 1.51 | (d, ⁴ J _{H,P} = 1.2 Hz, 6H, C(CH ₃) ₂) |

	7.10	(d, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, 2H, H _{arom.})
	7.22	(d, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, 2H, H _{arom.})
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C₆D₆): $\delta =$	1.2	(d, $^2J_{C,P} = 8.0$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
	2.1	(s, OSi(CH ₃) ₃)
	31.4	(d, $^3J_{C,P} = 16.9$ Hz, C(CH ₃) ₂)
	52.2	(d, $^2J_{C,P} = 24.1$ Hz, C(CH ₃) ₂)
	128.5	(s, C _{arom.} - <i>ortho</i> oder - <i>meta</i>)
	128.6	(s, C _{arom.} - <i>ortho</i> oder - <i>meta</i>)
	132.5	(s, C _{arom.} - <i>para</i>)
	145.1	(d, $^3J_{C,P} = 4.8$ Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i>)
	222.2	(d, $^1J_{C,P} = 78.7$ Hz, C=P)

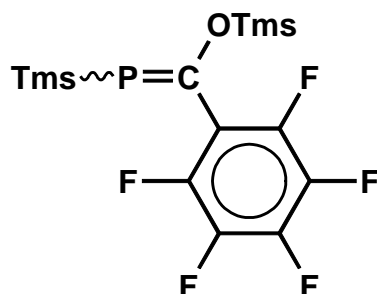
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆):

<i>E</i> -Isomer:	$\delta =$	118.7	(s, 5%)
<i>Z</i> -Isomer:		129.3	(s, 95%)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	358	2%	[M] ⁺
	162	15%	[(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	153	12%	[Cl(C ₆ H ₄)C(CH ₃) ₂] ⁺
	147	44%	[(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	125	28%	[C ₆ H ₉ OSi] ⁺
	117	27%	[C ₃ H ₆ OPSi] ⁺
	89	4%	[OSi(CH ₃) ₃] ⁺
	73	100%	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
	45	63%	[CH ₂ P] ⁺

IR (CH₂Cl₂): $\bar{\nu} =$ 2960, 2927, 2874, 2280, 1491, 1467, 1384, 1253 (CCl), 1105, 1013, 847, 757

Z/E-[Pentafluor-1-(trimethylsiloxy)benzyliden]trimethylsilylphosphan (95q)

- Ansatz:** 1.0 ml (3.4 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**)
 0.5 ml (3.4 mmol) Pentafluorbenzoesäurechlorid (**92q**)
- Solvens:** 3 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Tris(trimethylsilyl)phosphans in Pentan tropft man eine Pentanlösung des Säurechlorids und läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30min auf Raumtemperatur auftauen.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.81 g (64%), intensiv gelbes Öl
 Isomerenverhältnis $Z : E = 1 : 1$
- Siedepunkt:** 75°C , $9 \cdot 10^{-3}$ mbar
- $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):**
- | | | |
|-------------------|------------------|---|
| <i>Z</i> -Isomer: | $\delta = -0.11$ | (s, 9H, OSi(CH ₃) ₃) |
| | 0.35 | (d, $^3J_{\text{H,P}} = 3.8$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃) |
| <i>E</i> -Isomer: | -0.08 | (d, $^3J_{\text{H,P}} = 4.6$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃) |
| | 0.41 | (d, $^5J_{\text{H,P}} = 0.8$ Hz, 9H, OSi(CH ₃) ₃) |

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

<i>Z-Isomer:</i>	$\delta =$	-0.1	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		0.2	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 11.2$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		136.5 - 145.3	(m, C _{arom.})
		188.8	(d, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 58.6$ Hz, C=P)
<i>E-Isomer:</i>		0.1	(d, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 6.3$ Hz, OSi(CH ₃) ₃)
		0.5	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 8.0$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		136.5 - 145.3	(m, C _{arom.})
		195.9	(d, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 53.8$ Hz, C=P)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

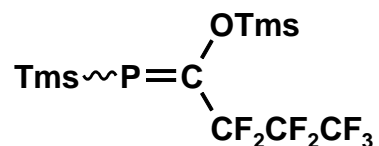
<i>Z-Isomer:</i>	$\delta =$	163.0	(dt, $^4\text{J}_{\text{F,P}} = 14.6$ Hz, $^6\text{J}_{\text{F,P}} = 3.4$ Hz, 50%)
<i>E-Isomer:</i>		166.9	(t, $^4\text{J}_{\text{F,P}} = 6.1$ Hz, 50%)

EI-MS:

(70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	372	5%	[M] ⁺
	299	14%	[M-Si(CH ₃) ₃] ⁺
	269	100%	[M-PSi(CH ₃) ₃ +H] ⁺
	211	35%	[M-(Si(CH ₃) ₃) ₂ O+H] ⁺
	195	50%	[C ₆ F ₅ CO] ⁺
	167	29%	[C ₆ F ₅] ⁺
	148	16%	[C ₆ F ₄] ⁺
	147	27%	[(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	117	16%	[C ₃ H ₆ OPSi] ⁺
	73	60%	[Si(CH ₃) ₃] ⁺

IR (Pentan): $\bar{\nu} =$ 2976, 2944, 1343, 1231, 1152, 1120, 850, 759

Z/E-[2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-(trimethylsiloxy)butyliden]trimethylsilylphosphan (95r)

- Ansatz:** 0.50 ml (1.7 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan (**91**)
0.26 ml (1.7 mmol) Heptafluorbuttersäurechlorid (**92r**)
- Solvens:** 3 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer auf -78°C gekühlten Pentanlösung des Tris(trimethylsilyl)-phosphans tropft man eine Lösung des Säurechlorids **92r** in Pentan und läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30min auf Raumtemperatur auftauen.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.37 g (58%), intensiv gelbes Öl
Isomerenverhältnis: *Z* : *E* = 11 : 9
- Siedepunkt:** 60°C , $6 \cdot 10^{-3}$ mbar
- $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):**
- | | | |
|-------------------|-----------------|---|
| <i>Z</i> -Isomer: | $\delta =$ 0.19 | (t, $^5\text{J}_{\text{F,H}} = 1.2$ Hz, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) |
| | 0.22 | (d, $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 4.1$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) |
| <i>E</i> -Isomer: | 0.27 | (td, $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 5.4$ Hz, $^6\text{J}_{\text{F,H}} = 1.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) |
| | 0.28 | (d, $^5\text{J}_{\text{H,P}} = 1.7$ Hz, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) |

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

<i>Z</i> -Isomer:	$\delta =$ -0.1	(d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 8.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
	0.2	(d, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)
	105.9-114.7	(m, $\underline{\text{C}}\text{F}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3$)
	118.7	(tq, $^1\text{J}_{\text{C,F}} = 287.5$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C,F}} = 34.1$ Hz, CF_3)
	189.7	(td, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 69.1$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C,F}} = 23.3$ Hz, $\text{C}=\text{P}$)
<i>E</i> -Isomer:	-0.5	(d, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 6.4$ Hz, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)
	1.6	(td, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 36.0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{C,F}} = 12.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
	105.9-114.7	(m, $\underline{\text{C}}\text{F}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3$)
	118.7	(tq, $^1\text{J}_{\text{C,F}} = 287.5$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C,F}} = 34.1$ Hz, CF_3)
	193.3	(td, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 63.5$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C,F}} = 32.5$ Hz, $\text{C}=\text{P}$)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

<i>E</i> -Isomer:	$\delta =$ 169.2	(tt, $^3\text{J}_{\text{F,P}} = 8.7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{F,P}} = 3.5$ Hz, 45%)
<i>Z</i> -Isomer:	187.5	(qtt, $^3\text{J}_{\text{F,P}} = 58.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{F,P}} = 15.5$ Hz, $^5\text{J}_{\text{F,P}} = 3.0$ Hz, 55%)

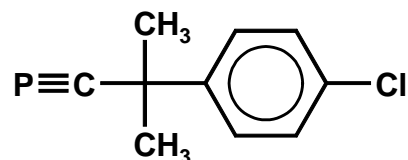
EI-MS: (70 eV; 200°C Quellentemperatur)

m/z =	374	3%	$[\text{M}]^+$
	267	28%	$[\text{M}-\text{CF}_3-2\text{F}]^+$
	147	11%	$[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$
	73	100%	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} =$ 2903, 1503, 1419, 1381, 1319, 1247, 1046, 845, 756

10.3 Phosphaalkine

2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylidinphosphan (6p)



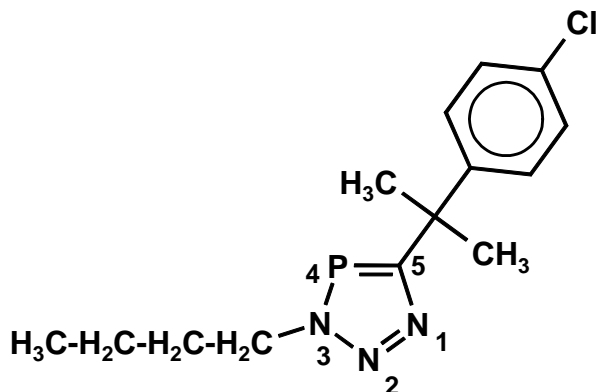
In einem Rundkolben mit Hahn suspendiert man Aluminiumtrichlorid (266 mg, 2 mmol) in 5 ml Dichlormethan und kühlt auf -78°C . Dazu gibt man unter magnetischem Rühren tropfenweise Phosphaalken **95p** (716 mg, 2 mmol) in 5 ml Dichlormethan über einen Zeitraum von 30min. Nach Beendigung der Zugabe kondensiert man die Reaktionslösung über ein Übergangsstück in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Die farblose Lösung wird durch Chromatographie an Kieselgel (D3-Glasfritte, 2 cm Durchmesser, Füllhöhe 4 cm) mit 20 ml Dichlormethan Laufmittel von Verunreinigungen (z.B. $\text{AlCl}_2(\text{OTms})$) befreit. Die so erhaltene Lösung des Phosphaalkins kann zur Weiterreaktion eingesetzt werden. Eine Abtrennung des Lösungsmittels gelingt wegen des hohen Dampfdrucks des Phosphaalkins nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta =$ 1.22 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$)
 6.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)
 7.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -58.2$ (s)

10.4 [3+2]-Cycloaddition von **6p** mit *n*-Butylazid

3-*n*-Butyl-5-(1-(4-chlorphenyl)-1-methylethyl)-1,2,3,4-triazaphosphol (**111p**)



- Ansatz:** 0.098 g (0.5 mmol) Phosphaalkin **6p** in Dichlormethan
0.050 g (0.5 mmol) *n*-Butylazid (**110a**)
- Solvens:** 5 ml Dichlormethan
- Reaktionsbed.:** Reaktion bei -78°C starten, auftauen lassen, 24h bei RT rühren
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen des Rückstands mit Dichlormethan erhält man Verbindung **111p** als farblosen Feststoff.
- Ausbeute:** 0.113 g (92%), farbloser Feststoff
- $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):**
- | | | |
|------------|-----------|---|
| $\delta =$ | 0.62 | (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) |
| | 0.84-1.00 | (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) |
| | 1.44-1.50 | (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) |
| | 1.75 | (d, $^4J_{\text{H,P}} = 1.3$ Hz, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) |
| | 3.99 | (pq, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,P}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) |
| | 7.11 | (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$) |

	7.17	(d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)
${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$	13.4	(s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$)
	19.8	(d, ${}^4J_{\text{C,P}} = 0.6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$)
	30.8	(d, ${}^3J_{\text{C,P}} = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)
	34.4	(d, ${}^3J_{\text{C,P}} = 3.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
	41.8	(d, ${}^2J_{\text{C,P}} = 16.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)
	51.9	(d, ${}^2J_{\text{C,P}} = 12.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
	128.3	(d, ${}^4J_{\text{C,P}} = 1.6 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-ortho}$)
	128.6	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-meta}$)
	132.5	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-para}$)
	147.6	(d, ${}^3J_{\text{C,P}} = 4.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-ipso}$)
	196.7	(d, ${}^1J_{\text{C,P}} = 53.8 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{P}$)

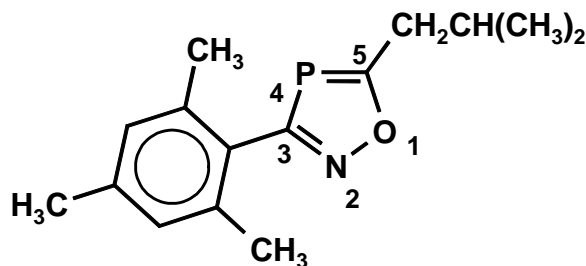
${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$ 174.7 (s)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	295	88%	$[\text{M}]^+$
	252	12%	$[\text{M}-\text{CH}_3-\text{N}_2]^+$
	232	14%	$[\text{M}-\text{Cl}-\text{N}_2]^+$
	210	45%	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}_2]^+$
	195	36%	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_3-\text{N}_2]^+$
	165	16%	$[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}]^+$
	130	23%	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{P}]^+$
	115	23%	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{P}]^+$
	102	100%	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{NP}]^+$
	57	41%	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$

10.5 [3+2]-Cycloadditionen mit Mesitylnitriloxid

3-Mesityl-5-(2-methylpropyl)-1,2,4-oxazaphosphol (98m)



Ansatz: 0.262 g (1 mmol) Phosphaalken **95m**
 0.161 g (1 mmol) Mesitylnitriloxid (**96a**)

Solvens: 6 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95m** in Diethylether gibt man die äquimolare Menge an Mesitylnitriloxid. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30min auf Raumtemperatur auftauen und rührt noch 24h weiter.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation. Anschließend wird aus wenig Diethylether auskristallisiert. Man erhält **98m** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.201 g (77 %), farbloser Feststoff

Siedepunkt: 140°C, 4·10⁻³ mbar

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.81 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂)
 1.90 (m, 1H, CH(CH₃)₃)

2.13	(s, 3H, CH ₃ - <i>para</i>)
2.15	(s, 6H, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ′)
2.63	(dd, ³ J _{H,P} = 9.4 Hz, ³ J _{H,H} = 7.1 Hz, 2H, CH ₂)
6.75	(s, 2H, Mes)

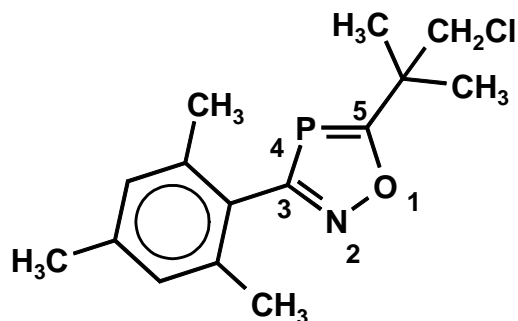
¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆): δ =	20.7	(d, ⁴ J _{C,P} = 2.0 Hz, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ′)
	21.0	(s, CH ₃ - <i>para</i>)
	22.2	(d, ⁴ J _{C,P} = 1.2 Hz, CH(CH ₃) ₂)
	29.4	(d, ³ J _{C,P} = 5.6 Hz, CH(CH ₃) ₂)
	40.1	(d, ² J _{C,P} = 13.3 Hz, CH ₂)
	128.6	(d, ² J _{C,P} = 16.9 Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i>)
	128.9	(s, C _{arom.} - <i>meta</i>)
	136.6	(d, ³ J _{C,P} = 2.0 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i>)
	138.5	(d, ⁵ J _{C,P} = 0.8 Hz, C _{arom.} - <i>para</i>)
	180.4	(d, ¹ J _{C,P} = 61.0 Hz, C3)
	215.7	(d, ¹ J _{C,P} = 61.8 Hz, C5)

³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆): δ =	83.4	(s)
--	------	-----

EI-MS: (70 eV; 220°C Quelltemperatur)

m/z =	261	18%	[M] ⁺
	177	79%	[C ₁₀ H ₁₂ NP] ⁺
	176	18%	[C ₁₀ H ₁₁ NP] ⁺
	146	20%	[MesCNO–Me] ⁺
	145	97%	[C ₁₀ H ₁₁ N] ⁺
	144	27%	[C ₉ H ₅ P] ⁺
	130	100%	[C ₉ H ₈ N] ⁺
	85	14%	[C ₂ PNO] ⁺
	57	25%	[C ₄ H ₉] ⁺

IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 2962, 2926, 2872, 2735, 2220, 1708, 1612, 1466, 1414, 1379, 1370, 1261, 1230, 1168

5-(2-Chlor-1,1-dimethylethyl)-3-Mesityl-1,2,4-oxazaphosphol (98n)


- Ansatz:** 0.296 g (1 mmol) Phosphaalken **95n**
0.161 g (1 mmol) Mesitylnitriloxid (**96a**)
- Solvens:** 6 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95n** in Diethylether gibt man die äquimolare Menge an Mesitylnitriloxid. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30 min auf Raumtemperatur auftauen und rührt noch 24h weiter.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.224 g (76%), gelbes Öl
- Siedepunkt:** 140°C, 3·10⁻³ mbar
- ¹H-NMR (C₆D₆):**
- | | | |
|-----|------|--|
| δ = | 1.24 | (d, ³ J _{H,P} = 1.2 Hz, 6H, C(CH ₃) ₂) |
| | 2.10 | (s, 3H, CH ₃ - <i>para</i>) |
| | 2.16 | (s, 6H, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ') |
| | 3.33 | (s, 2H, CH ₂ Cl) |
| | 6.74 | (d, ⁵ J _{H,P} = 0.6 Hz, 2H, Mes) |

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$

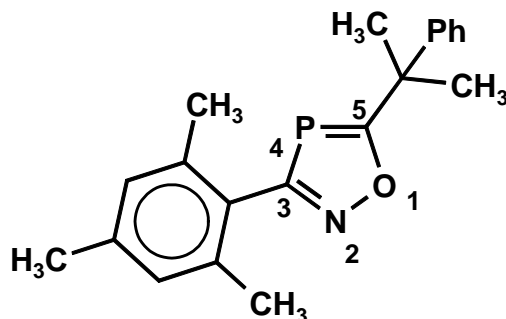
20.6	(s, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>)
21.0	(s, CH_3 - <i>para</i>)
26.1	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.2$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)
42.4	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$)
53.1	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.6$ Hz, CH_2Cl)
128.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 5.2$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-}i\text{pso}$)
128.9	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-}meta$)
136.6	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.0$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-}ortho$)
138.6	(d, $^5J_{\text{C,P}} = 1.2$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{-}para$)
180.0	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 61.4$ Hz, C3)
220.6	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 65.1$ Hz, C5)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta =$ 84.8 (s)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

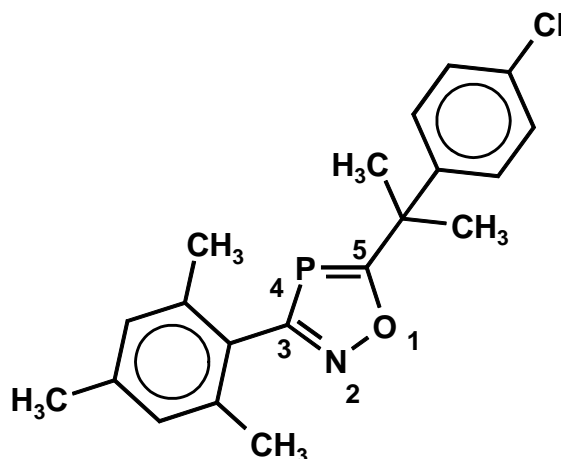
m/z = 295	8%	$[\text{M}]^+$
204	39%	$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}]^+$
176	100%	$[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NP}]^+$
149	14%	$[\text{C}_4\text{H}_5\text{ClNOP}]^+$
145	10%	$[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}]^+$
144	17%	$[\text{C}_9\text{H}_5\text{P}]^+$
130	16%	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$
91	27%	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}]^+$
55	19%	$[\text{C}_2\text{P}]^+$

IR (CCl_4): $\bar{\nu} =$ 2975, 2953, 2923, 2859, 1694, 1667, 1613, 1469, 1460, 1388, 1368, 1287

3-Mesityl-5-(1-methyl-1-phenylethyl)-1,2,4-oxazaphosphol (98o)

- Ansatz:** 0.324 g (1 mmol) Phosphaalken **95o**
0.161 g (1 mmol) Mesitylnitriloxid (**96a**)
- Solvens:** 6 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95o** in Diethylether gibt man die äquimolare Menge an Mesitylnitriloxid. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30min auf Raumtemperatur auftauen und rührt noch 24h weiter.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.233 g (72%), gelbes Öl
- Siedepunkt:** 185°C, $1.8 \cdot 10^{-2}$ mbar
- ¹H-NMR (C₆D₆):**
- | | | |
|-----|------|---|
| δ = | 1.69 | (s, 6H, C(CH ₃) ₂) |
| | 2.09 | (s, 3H, CH ₃ - <i>para</i>) |
| | 2.15 | (s, 6H, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>) |
| | 6.72 | (d, ⁵ J _{H,P} = 0.7 Hz, 2H, Mes) |
| | 7.04 | (t, ³ J _{H,H} = 7.5 Hz, 1H, H _{arom.} - <i>para</i> , Ph) |
| | 7.13 | (pt, ³ J _{H,H} = ³ J _{H,H} = 7.4 Hz, 2H, H _{arom.} - <i>meta</i> , Ph) |

	7.32	(d, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 2H, H _{arom.} - <i>ortho</i> , Ph)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C ₆ D ₆): $\delta =$	20.7	(d, $^4J_{C,P} = 2.0$ Hz, CH ₃ - <i>ortho</i> , <i>ortho</i> ')
	21.0	(s, CH ₃ - <i>para</i>)
	29.9	(d, $^3J_{C,P} = 8.0$ Hz, C(CH ₃) ₂)
	44.6	(d, $^2J_{C,P} = 10.4$ Hz, C(CH ₃) ₂)
	126.2	(d, $^4J_{C,P} = 1.2$ Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> , Ph)
	127.0	(s, C _{arom.} - <i>para</i> , Ph)
	128.4	(d, $^2J_{C,P} = 16.5$ Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> , Mes)
	128.8	(s, C _{arom.} - <i>meta</i>)
	128.9	(s, C _{arom.} - <i>meta</i>)
	136.6	(d, $^3J_{C,P} = 1.6$ Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> , Mes)
	138.5	(d, $^5J_{C,P} = 0.8$ Hz, C _{arom.} - <i>para</i> , Mes)
	146.4	(d, $^3J_{C,P} = 3.6$ Hz, C _{arom.} - <i>ipso</i> , Ph)
	180.0	(d, $^1J_{C,P} = 61.0$ Hz, C3)
	225.1	(d, $^1J_{C,P} = 66.3$ Hz, C5)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C ₆ D ₆): $\delta =$	82.3	(s)

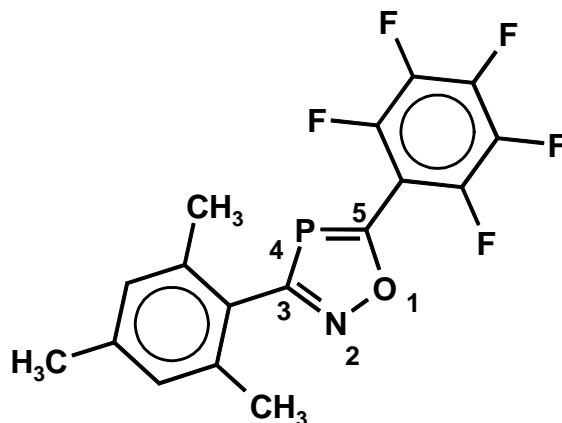
5-(1-(4-Chlorphenyl)-1-methylethyl)-3-mesityl-1,2,4-oxazaphosphol (98p)

- Ansatz:** 0.358 g (1 mmol) Phosphaalken **95p**
0.161 g (1 mmol) Mesitylnitriloxid (**96a**)
- Solvens:** 6 ml Diethylether
- Reaktionsbed.:** Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95p** in Diethylether gibt man die äquimolare Menge an Mesitylnitriloxid. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30min auf Raumtemperatur auftauen und rührt noch 24h weiter.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.239 g (67%), gelbes Öl
- Siedepunkt:** 170°C, $1.8 \cdot 10^{-2}$ mbar
- ¹H-NMR (C₆D₆):**
- | | | |
|-----|------|---|
| δ = | 1.56 | (s, 6H, C(CH ₃) ₂ .) |
| | 1.89 | (s, 3H, CH ₃ -ortho, ortho') |
| | 2.11 | (s, 6H, CH ₃ -para) |

	6.38	(s, 2H, Mes.)
	6.73	(bs, 2H, Ph)
	7.05	(bs, 2H, Ph)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta =$	18.6	(s, CH_3 - <i>ortho</i> , <i>ortho</i>)
	20.9	(s, CH_3 - <i>para</i>)
	29.6	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.6$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)
	44.1	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.9$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$)
	128.5	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
	128.9	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
	129.0	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$)
	129.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 9.2$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ipso</i> , Mes)
	133.0	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>para</i> , Ph)
	136.6	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.0$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ortho</i> , Mes)
	138.4	(s, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>para</i> , Mes)
	144.8	(d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.6$ Hz, $\text{C}_{\text{arom.}}$ - <i>ipso</i> , Ph)
	179.9	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 61.0$ Hz, C3)
	224.3	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 65.9$ Hz, C5)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta =$	82.3	(s)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	357	5%	$[\text{M}]^+$
	204	50%	$[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}]^+$
	176	91%	$[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NP}]^+$
	153	100%	$[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}]^+$
	145	47%	$[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}]^+$
	144	36%	$[\text{C}_9\text{H}_5\text{P}]^+$
	130	64%	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$
	91	33%	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$

5-Pentafluorphenyl-3-mesityl-1,2,4-oxazaphosphol (98q)

Ansatz: 0.372 g (1 mmol) Phosphaalken **95q**
 0.161 g (1 mmol) Mesitylnitriloxid (**96a**)

Solvens: 6 ml Diethylether

Reaktionsbed.: Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95q** in Diethylether gibt man die äquimolare Menge an Mesitylnitriloxid. Man läßt die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 30min auf Raumtemperatur auftauen und rührt noch 24h weiter.

Aufarbeitung: Die Kristallisation bei -20°C liefert einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.245 g (66%), farbloser Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.12 (s, 6H, CH₃-ortho, ortho)
 2.16 (s, 3H, CH₃-para)
 6.76 (s, 2H, Mes)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 20.7 (d, ⁴J_{C,P} = 2.0 Hz, CH₃-ortho, ortho)
 21.0 (s, CH₃-para)
 126.9 (d, ²J_{C,P} = 17.3 Hz, C_{arom.}-ipso, Mes)

129.2	(s, C _{arom.} - <i>meta</i> , Mes)
136.7	(d, ³ J _{C,P} = 2.0 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> , Mes)
136.8	(durch F stark aufgespaltenes d, ¹ J _{C,F} ≈ 258 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> oder <i>meta</i> , C ₆ F ₅)
139.2	(s, C _{arom.} - <i>para</i> , Mes)
142.0	(durch F stark aufgespaltenes d, ¹ J _{C,F} ≈ 258 Hz, C _{arom.} - <i>para</i> , C ₆ F ₅)
143.9	(durch F stark aufgespaltenes d, ¹ J _{C,F} ≈ 258 Hz, C _{arom.} - <i>ortho</i> oder <i>meta</i> , C ₆ F ₅)
180.7	(td, ¹ J _{C,P} = 60.5 Hz, ⁵ J _{C,F} = 4.1 Hz, C3)
194.0	(durch F stark aufgespaltenes d, ¹ J _{C,P} = 64 Hz, C5)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 107.5 (dt, ⁴J_{F,P} = 73.7 Hz, ⁶J_{F,P} = 7.1 Hz)

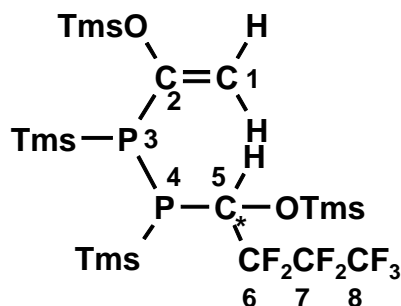
EI-MS: (70 eV; 220°C Quelltemperatur)

m/z = 371	89%	[M] ⁺
199	26%	[C ₁₃ H ₁₁ P] ⁺
195	100%	[C ₇ F ₅ O] ⁺
176	46%	[C ₁₀ H ₁₁ NP] ⁺
167	12%	[C ₆ F ₅] ⁺
145	47%	[C ₁₀ H ₁₁ N] ⁺
144	42%	[C ₉ H ₅ P] ⁺
130	53%	[C ₉ H ₈ N] ⁺
105	30%	[C ₅ NP] ⁺
91	20%	[C ₇ H ₇] ⁺
77	27%	[C ₆ H ₅] ⁺

IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 2954, 2923, 2856, 1769, 1715, 1651, 1612, 1524, 1500, 1430, 1380, 1326, 1220 (CF), 1192 (CF), 1069

10.6 Diphosphane

6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,5-bis(trimethylsiloxy)-3,4-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphospha-1-octen (113a)



- Ansatz:** 0.374 g (1 mmol) [2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-(trimethylsiloxy)-butyliden]trimethylsilylphosphan (**95r**)
 0.220 g (1 mmol) [1-(Trimethylsiloxy)ethyliden]trimethylsilylphosphan (**95i**)
- Solvens:** 3 ml Pentan
- Reaktionsbed.:** Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95i** in Pentan tropft man eine Lösung des Phosphaalkens **95r** in Pentan und läßt die Reaktionslösung danach über einen Zeitraum von 2h auf Raumtemperatur auftauen.
- Aufarbeitung:** Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum unterzieht man den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation.
- Ausbeute:** 0.26 g (44%), intensiv gelbes Öl
- Siedepunkt:** 150°C , $2.2 \cdot 10^{-2}$ mbar

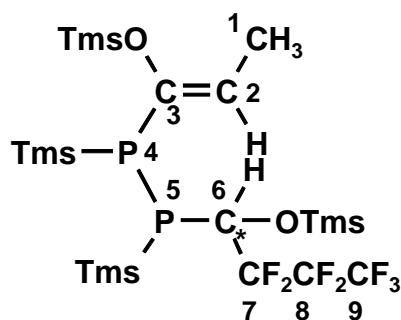
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.16	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
		0.24	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
		0.36	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 5.5$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
		0.46	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 5.2$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
		4.62	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 32.9$ Hz, 1H, C=CH- <i>trans</i>)
		4.95	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.1$ Hz, 1H, C=CH- <i>cis</i>)
		5.10	(m, $^3J_{\text{F,H}} = 19.7$ Hz, $^3J_{\text{F,H}} = 9.9$ Hz, 1H, CH)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-0.1	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 17.2$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		0.1	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		0.6	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		1.4	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.3$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		74.0	(m, PCH)
		105.5	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 44.5$ Hz, PC=C $\underline{\text{H}}_2$)
		110.4	(qt, $^1J_{\text{C,F}} = 266.0$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 37.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_3$)
		113.9-119.7	(m, $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)
		118.7	(tq, $^1J_{\text{C,F}} = 287.9$ Hz, $^2J_{\text{C,F}} = 34.5$ Hz, CF ₃)
		158.4	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 36.5$ Hz, PC=C)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-93.3	(bd, $^1J_{\text{P,P}} = 228.8$ Hz, P3)
		-87.4	(ddd, $^1J_{\text{P,P}} = 228.8$ Hz, $^3J_{\text{F,P}} = 30.5$ Hz, $^3J_{\text{F,P}} = 10.1$ Hz, P4)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	594	2%	[M] ⁺
	323	31%	[M-CHOSi(CH ₃) ₃ -C ₃ F ₇] ⁺
	251	26%	[C ₇ H ₁₁ F ₂ P ₂ Si ₂] ⁺
	209	11%	[C ₆ H ₉ F ₂ P ₂ Si] ⁺
	177	12%	[C ₅ H ₁₁ OP ₂ Si] ⁺
	147	38%	[(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	73	100%	[Si(CH ₃) ₃] ⁺

IR (Film): $\bar{\nu}$ = 2961, 2901, 1718, 1409, 1348, 1254, 1231, 1191, 1130, 1102, 1007, 949, 848, 756

***E*-7,7,8,8,9,9,9-Heptafluor-3,6-bis(trimethylsiloxy)-4,5-bis(trimethylsilyl)-4,5-diphospha-2-nonen (113b)**



Ansatz: 0.374 g (1 mmol) [2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-(trimethylsiloxy)-butyliden]trimethylsilylphosphan (**95r**)
0.234 g (1 mmol) [1-(Trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan (**95j**)

Solvens: 3 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95j** in Pentan tropft man eine Lösung des Phosphaalkens **95r** in Pentan und läßt die Reaktionslösung danach über einen Zeitraum von 2h auf Raumtemperatur auftauen.

Aufarbeitung: Eine Aufreinigung des Rohprodukts mittels Kugelrohrdestillation führt zu unspezifischer Zersetzung.

Ausbeute: 0.478 g (79%), intensiv gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.22	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
		0.26	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
		0.35	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 5.6$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
		0.44	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 2.9$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
		1.57	(d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH ₃)
		5.06	(m, $^3J_{\text{F,H}} = 20.6$ Hz, $^3J_{\text{F,H}} = 8.2$ Hz, 1H, PCH)
		5.28	(q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, C=CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-0.3	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 16.8$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		0.5	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		1.1	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		1.4	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.7$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		12.6	(s, CH ₃)
		73.6	(m, PCH)
		105-125	(m, CF ₂ CF ₂ CF ₃)
		119.2	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 3.2$ Hz, PC=C)
		147.5	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.9$ Hz, PC=C)

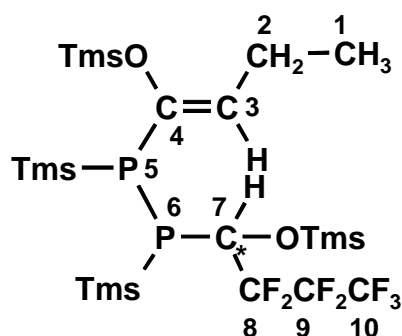
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-91.3	(bd, $^1J_{\text{P,P}} = 240.7$ Hz, P4)
		-98.8	(ddd, $^1J_{\text{P,P}} = 240.7$ Hz, $^3J_{\text{F,P}} = 34.8$ Hz, $^3J_{\text{F,P}} = 10.4$ Hz, P5)

EI-MS: (70 eV; 220°C Quellentemperatur)

m/z =	608	2%	[M] ⁺
	337	18%	[M-COSi(CH ₃) ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃ -Si(CH ₃) ₃] ⁺
	265	28%	[C ₇ H ₁₁ F ₂ P ₂ Si ₂] ⁺
	209	14%	[C ₆ H ₉ F ₂ P ₂ Si] ⁺
	191	17%	[C ₆ H ₁₃ P ₂ OSi] ⁺
	147	34%	[(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
	73	100%	[Si(CH ₃) ₃] ⁺

IR (Film): $\bar{\nu} =$ 2960, 2927, 2902, 2858, 1670, 1407, 1346, 1253, 1230, 1189, 1123, 1100, 1066, 845, 754, 1007, 949, 848, 756

***E*-8,8,9,9,10,10-Heptafluor-4,7-bis(trimethylsiloxy)-5,6-bis(trimethylsilyl)-5,6-diphospha-3-decen (113a)**



Ansatz: 0.374 g (1 mmol) [2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-(trimethylsiloxy)-butylden]trimethylsilylphosphan (**95r**)
0.248 g (1 mmol) [1-(Trimethylsiloxy)butylden]trimethylsilylphosphan (**95k**)

Solvens: 3 ml Pentan

Reaktionsbed.: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Phosphaalkens **95k** in Pentan tropft man eine Lösung des Phosphaalkens **95r** in Pentan und läßt die Reaktionslösung danach über einen Zeitraum von 2h auf Raumtemperatur auftauen.

Aufarbeitung: Eine weitere Aufreinigung des Rohprodukts ist nicht möglich. Kugelrohrdestillation führt zu unspezifischer Zersetzung.

Ausbeute: 0.411 g (66%), intensiv gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta =$	0.23	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
		0.27	(s, 9H, OSi(CH ₃) ₃)
		0.37	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 5.1$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
		0.45	(d, $^3J_{\text{H,P}} = 4.9$ Hz, 9H, Si(CH ₃) ₃)
		0.93	(t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 3H, CH ₃)
		2.09	(m, 2H, CH ₂)
		5.09	(m, $^3J_{\text{F,H}} = 21.3$ Hz, $^3J_{\text{F,H}} = 7.5$ Hz, 1H, PCH)
		5.25	(t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, C=CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-0.3	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 16.1$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		0.5	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		1.1	(s, OSi(CH ₃) ₃)
		1.5	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 14.4$ Hz, Si(CH ₃) ₃)
		13.9	(s, CH ₃)
		20.8	(s, CH ₂)
		73.6	(m, PCH)
		106-124	(m, CF ₂ CF ₂ CF ₃)
		127.0	(d, $^2J_{\text{C,P}} = 6.4$ Hz, PC=C)
		146.1	(d, $^1J_{\text{C,P}} = 18.5$ Hz, PC=C)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	$\delta =$	-91.8	(bd, $^1J_{\text{P,P}} = 233.7$ Hz, P5)
		-100.1	(ddd, $^1J_{\text{P,P}} = 233.7$ Hz, $^3J_{\text{F,P}} = 36.6$ Hz, $^3J_{\text{F,P}} = 9.9$ Hz, P6)

EI-MS:	(70 eV; 220°C Quellentemperatur)		
	m/z =	622	0.1% [M] ⁺
		299	14% [C ₉ H ₁₉ F ₂ OP ₂ Si ₂] ⁺
		211	19% [C ₆ H ₁₁ F ₂ P ₂ Si] ⁺
		209	9% [C ₆ H ₉ F ₂ P ₂ Si] ⁺
		207	29% [C ₆ H ₁₀ FOP ₂ Si] ⁺
		147	23% [(CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃] ⁺
		73	100% [Si(CH ₃) ₃] ⁺

IR (Film): $\bar{\nu} =$ 2962, 2934, 2901, 2877, 1667, 1458, 1407, 1345, 1252, 1231,
1189, 1133, 1098, 908, 848

11 Kristallstrukturdaten

11.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung 69

XP-Plot siehe *Abbildung 3* (S.28). Diffraktometer Siemens P4. Strukturlösung: direkte Methode, Strukturverfeinerung nach [101-103].

Summenformel $C_{19}H_{17}O_5PW$; Molmasse 540.15 g/mol; Temperatur 293(2) K; Wellenlänge 71.073 pm; Kristallsystem triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; Zelldimensionen $a = 757.34(10)$ pm, $\alpha = 71.080(10)^\circ$, $b = 1063.93(7)$ pm, $\beta = 84.993(9)^\circ$, $c = 1366.9(2)$ pm, $\gamma = 75.304(10)^\circ$; Zellvolumen 1.0078(2) nm³; Formeleinheiten pro Zelle $Z = 2$; berechnete Dichte 1.780 Mg/m³; Absorptionskoeffizient 5.835 mm⁻¹; F(000) 520; Kristallgröße 0.45 * 0.30 * 0.15 mm; gemessener θ -Bereich 1.57° bis 25.00°; Indexbereich $-1 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-16 \leq l \leq 16$; Anzahl der gemessenen Reflexe 4457; unabhängige Reflexe 3458 ($R_{\text{int}} = 0.0192$); Absorptionskorrektur semiempirisch aus psi-scans; max. und min. Transmission 0.9438 und 0.3673; Strukturverfeinerung Vollmatrix Least-Squares an F^2 ; Daten/Restraints/Parameter 3457/0/236; Goodness-of-fit an F^2 1.153; endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0280$, $wR2 = 0.0742$; R-Werte (sämtliche Daten) $R1 = 0.0327$, $wR2 = 0.0907$, größtes Maximum und Minimum 729 und -695 e/nm³.

Bindungslängen [Å]

C5/C4	1.321(10)	C5/C6	1.484(9)
C4/C3	1.483(9)	C6/P1	1.826(6)
C3/C2	1.504(8)	O2/C8	1.121(9)
C28/C26	1.514(9)	O3/C9	1.149(8)
C2/C21	1.481(8)	C2/P1	1.670(6)
P1/W1	2.467(2)	C8/W1	2.070(7)
C9/W1	2.027(7)	C26/C21	1.397(8)
C26/C25	1.406(9)	C21/C22	1.408(8)
W1/C7	2.013(7)	W1/C11	2.039(7)

W1/C10	2.042(7)	C25/C24	1.369(9)
C22/C23	1.402(9)	C22/C27	1.501(9)
C11/O5	1.150(9)	C7/O1	1.137(9)
C24/C23	1.385(9)	C24/C29	1.517(9)
C10/O4	1.124(9)		

Bindungswinkel [°]

C4/C5/C6	128.3(6)	C5/C4/C3	126.2(6)
C5/C6/P1	115.3(4)	C4/C3/C2	118.2(5)
C21/C2/C3	116.2(5)	C21/C2/P1	119.7(4)
C3/C2/P1	124.2(4)	C2/P1/C6	107.9(3)
C2/P1/W1	132.8(2)	C6/P1/W1	119.3(2)
O2/C8/W1	179.8(5)	O3/C9/W1	178.4(6)
C21/C26/C25	118.7(5)	C21/C26/C28	121.9(5)
C25/C26/C28	119.4(6)	C26/C21/C22	120.2(5)
C26/C21/C2	120.1(5)	C22/C21/C2	119.6(5)
C7/W1/C9	89.4(3)	C7/W1/C11	90.3(3)
C9/W1/C11	179.6(2)	C7/W1/C10	88.7(3)
C9/W1/C10	92.6(3)	C11/W1/C10	87.7(3)
C7/W1/C8	89.5(3)	C9/W1/C8	89.8(3)
C11/W1/C8	90.0(3)	C10/W1/C8	177.0(2)
C7/W1/P1	174.4(2)	C9/W1/P1	85.0(2)
C11/W1/P1	95.3(2)	C10/W1/P1	92.0(2)
C8/W1/P1	90.0(2)	C24/C25/C26	122.1(6)
C23/C22/C21	118.5(6)	C23/C22/C27	119.9(6)
C21/C22/C27	121.6(6)	O5/C11/W1	176.3(7)
O1/C7/W1	179.3(7)	C25/C24/C23	118.6(6)
C25/C24/C29	119.8(6)	C23/C24/C29	121.6(6)
O4/C10/W1	176.6(6)	C24/C23/C22	121.8(6)

11.2 Kristallstrukturdaten der Verbindung 90

XP-Plot siehe *Abbildung 9* (S.73). Diffraktometer STOE-IPDS. Strukturlösung: direkte Methode, Strukturverfeinerung nach [101-103].

Summenformel $C_{25}H_{32}O_7P_2W$; Molmasse 690.30 g/mol; Temperatur 293(2) K; Wellenlänge 71.073 pm; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; Zelldimensionen $a = 886.4(2)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $b = 1205.7(2)$ pm, $\beta = 92.81(3)^\circ$, $c = 2680.3(5)$ pm, $\gamma = 90^\circ$; Zellvolumen 2.8611(10) nm³; Formeleinheiten pro Zelle $Z = 4$; berechnete Dichte 1.603 Mg/m³; Absorptionskoeffizient 4.188 mm⁻¹; F(000) 1368; Kristallgröße 0.50 * 0.35 * 0.30 mm; gemessener θ -Bereich 1.85° bis 24.11°; Indexbereich $-9 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-30 \leq l \leq 30$; Anzahl der gemessenen Reflexe 17590; unabhängige Reflexe 4276 ($R_{\text{int}} = 0.0958$); Strukturverfeinerung Vollmatrix Least-Squares an F^2 ; Daten/Restraints/Parameter 4273/0/316; Goodness-of-fit an F^2 1.193; endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0291$, $wR2 = 0.0769$; R-Werte (sämtliche Daten) $R1 = 0.0321$, $wR2 = 0.0796$, größtes Maximum und Minimum 1555 und -936 e/nm³.

Bindungslängen [Å]

W1/C43	1.988(5)	W1/C45	2.033(5)
W1/C41	2.039(5)	W1/C42	2.045(5)
W1/C44	2.044(5)	W1/P1	2.5794(11)
P1/C2	1.878(4)	P1/C8	1.879(4)
P1/P7	2.194(2)	P7/C6	1.819(4)
P7/C2	1.905(4)	O1/C41	1.132(6)
O2/C42	1.127(6)	O3/C43	1.149(6)
O4/C44	1.126(6)	O5/C45	1.137(6)
O6/C33	1.215(8)	O7/C33	1.310(8)
O7/C34	1.454(7)	C2/C3	1.489(6)
C2/C21	1.566(6)	C21/C22	1.521(8)
C21/C24	1.531(7)	C21/C23	1.538(6)
C3/C4	1.318(6)	C4/C9	1.505(6)
C4/C5	1.514(6)	C5/C6	1.528(6)

C5/C8	1.541(6)	C6/C31	1.349(7)
C31/C33	1.495(8)	C31/C32	1.525(7)
C34/C35	1.379(11)	C8/C11	1.568(5)
C11/C14	1.514(6)	C11/C13	1.532(6)
C11/C12	1.544(6)		

Bindungswinkel [°]

C43/W1/C45	91.3(2)	C43/W1/C41	88.3(2)
C45/W1/C41	87.9(2)	C43/W1/C42	86.6(2)
C45/W1/C42	171.9(2)	C43/W1/C42	84.3(2)
C43/W1/C44	85.5(2)	C45/W1/C44	90.7(2)
C41/W1/C44	173.6(2)	C42/W1/C44	96.9(2)
C43/W1/P1	170.1(2)	C45/W1/P1	89.0(2)
C41/W1/P1	101.6(2)	C42/W1/P1	94.38(14)
C44/W1/P1	84.59(14)	C2/P1/C8	101.6(2)
C2/P1/P7	55.15(14)	C8/P1/P7	95.94(13)
C2/P1/W1	135.63(13)	C8/P1/W1	121.72(13)
P7/P1/W1	122.56(5)	C6/P7/C2	97.9(2)
C6/P7/P1	92.7(2)	C2/P7/P1	53.97(12)
C33/O7/C34	116./(6)	C3/C2/C21	113.2(3)
C3/C2/P1	115.2(3)	C21/C2/P1	120.6(3)
C3/C2/P7	115.6(3)	C21/C2/P7	115.0(3)
P1/C2/P7	70.9(2)	C22/C21/C24	111.7(5)
C22/C21/C23	108.6(4)	C24/C21/C23	106.5(4)
C22/C21/C2	108.6(4)	C24/C21/C2	108.8(4)
C23/C21/C2	112.6(4)	C4/C3/C2	123.8(4)
C3/C4/C9	122.9(4)	C3/C4/C5	117.3(4)
C9/C4/C5	119.7(4)	C4/C5/C6	107.1(3)
C4/C5/C8	112.3(3)	C6/C5/C8	107.4(3)
C31/C6/C5	125.1(4)	C31/C6/P7	121.4(4)
C5/C6/P7	113.4(3)	C6/C31/C33	121.8(5)

C6/C31/C32	124.6(5)	C33/C31/C32	113.5(4)
O6/C33/O7	124.3(6)	O6/C33/C31	122.2(7)
O7/C33/C31	113.4(6)	C35/C34/O7	113.2(6)
C5/C8/C11	116.4(3)	C5/C8/P1	107.2(3)
C11/C8/P1	116.8(3)	C14/C11/C13	110.5(4)
C14/C11/C12	108.5(4)	C13/C11/C12	105.9(4)
C14/C11/C8	113.2(3)	C13/C11/C8	107.7(3)
C12/C11/C8	110.8(4)	O1/C41/W1	175.2(5)
O2/C42/W1	173.2(5)	O3/C43/W1	177.3(5)
O4/C44/W1	175.4(4)	O5/C45/W1	175.5(5)

12 Literaturverzeichnis

- [1] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140.
- [2] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4493.
- [3] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 884.
- [4] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769.
- [5] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433.
- [6] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907.
- [7] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293.
- [8] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- [9] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. Teil B* **1981**, 36, 16.
- [10] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 39.
- [11] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1645.
- [12] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [13] T. Allspach, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1986**.
- [14] M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermersdorf, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 479.
- [15] A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305.
- [16] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541.
- [17] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327.
- [18] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, 45, 6019.
- [19] M. Regitz, P. Binger, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1989**, 37, 896.
- [20] M. Regitz, in *Heteroatom Chemistry* (Hrsg.: E. Block), VCH, New York, **1990**, 295.
- [21] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191.
- [22] M. J. Maah, J. F. Nixon, in *Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol.1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, 255.
- [23] M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, 101, 359.

- [24] M. Regitz, in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H. J. Gais, W. Keim), Vieweg, Wiesbaden, **1993**, 93.
- [25] J. F. Nixon, *Chem. Ind.* **1993**, 404.
- [26] M. Regitz, *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, *31*, 663.
- [27] M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergsträßer, in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, New York, **1995**, 173.
- [28] J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319.
- [29] A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 823.
- [30] A. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Rev.* **2000**, im Druck.
- [31] T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 125.
- [32] M. Regitz, P. Binger, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, 58.
- [33] T. Wettling, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1990**.
- [34] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035.
- [35] B. Geißler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1337.
- [36] A. Mack, B. Breit, T. Wettling, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1396.
- [37] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043.
- [38] B. Breit, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 489.
- [39] M. Regitz, T. Wettling, R. Fäßler, B. Breit, B. Geißler, M. Julino, U. Bergsträßer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1996**, *109-110*, 428.
- [40] B. Breit, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1993**.
- [41] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, F. Preuss, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318.
- [42] A. Mack, F. Tabellion, C. Peters, A. Nachbauer, U. Bergsträßer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1999**, *144-146*, 261.
- [43] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411.
- [44] Autorenkollektiv in *Römpp Chemielexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [45] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1681.

- [46] U. Annen, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**.
- [47] W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch. Teil B* **1986**, *41*, 931.
- [48] G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 819.
- [49] J. D. Andriamizaka, C. Couret, J. Escudie, A. Laporterie, G. Manuel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 57.
- [50] E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1058.
- [51] H. Heydt, U. Bergsträßer, R. Fäßler, E. Fuchs, N. Kamel, T. Mackewitz, G. Michels, W. Rösch, M. Regitz, P. Mazerolles, C. Laurent, A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 652.
- [52] R. Fäßler, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1992**.
- [53] A. Nachbauer, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1997**.
- [54] W. Fiedler, O. Löber, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 363.
- [55] C. M. Angelov, D. M. Mondeshka, C. N. Tancheva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 647.
- [56] D. M. Mondeshka, C. N. Tancheva, C. M. Angelov, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1381.
- [57] T. W. Mackewitz, D. Ullrich, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz, *Liebigs Ann.* **1997**, 1827.
- [58] W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1809.
- [59] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898.
- [60] W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* **1987**, 689.
- [61] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3247.
- [62] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5141.
- [63] M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, U. Bergsträßer, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 569.
- [64] B. Breit, R. Boese, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 41.
- [65] W. Fiedler, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [66] B. Schiedermaier, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [67] O. Löber, M. Regitz, *Main Group Chemistry News* **1999**, *Vol. 7*, 3.
- [68] O. Löber, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.

- [69] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [70] A. Marinetti, S. Bauer, L. Richard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, 9, 793.
- [71] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, 157.
- [72] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus, an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [73] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, C1.
- [74] M. Baudler, F. Saykowsky, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1208.
- [75] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997.
- [76] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [77] J. Müller, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 725.
- [78] F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2397.
- [79] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Vol. 3*, Thieme, Stuttgart, New York, **1993**.
- [80] G. Märkl, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, 220.
- [81] J. M. Alcaraz, E. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus and Sulfur* **1984**, 19, 45.
- [82] J. B. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2541.
- [83] H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1148.
- [84] J. B. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2222.
- [85] H. J. Beckh, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1987**.
- [86] K. C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, C31.
- [87] H. Lehmkuhl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1139.
- [88] F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 277.
- [89] H. Lehmkuhl, R. Paul, C. Krüger, Y. H. Tsay, R. Benn, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1147.
- [90] Ch. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 562.
- [91] E. Bilger, *Dissertation*, Universität Marburg, **1984**.

- [92] O. Stelzer, in *Topics of Phosphorus Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg. E. J. Griffith, M. Grayson), Wiley, New York, **1977**.
- [93] P. S. Braterman, W. J. Wallace, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, C17-C18.
- [94] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 991.
- [95] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 2432.
- [96] H. T. Teunissen, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1996**, *15*, 794.
- [97] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon, Oxford, **1988**.
- [98] W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol.3*, (Hrsg.: H. H. Karsch), Thieme, Weinheim, **1996**, 11.
- [99] D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4028.
- [100] R. W. Lang, E. Kohl-Mines, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2249.
- [101] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Version 5.03, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, **1994**.
- [102] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1990**.
- [103] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [104] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771.
- [105] R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259.
- [106] L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 292.
- [107] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 66.
- [108] C. Thomson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 322.
- [109] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1727.
- [110] R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 100.
- [111] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
- [112] P. v. R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105.
- [113] H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 287.
- [114] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 569.
- [115] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765.

- [116] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5111.
- [117] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 518.
- [118] W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 334.
- [119] E. A. Ishmaeva, I. I. Patsanovsky, V. D. Romanenko, L. N. Markovsky, *Phosphorus Sulfur* **1990**, 49/50, 289.
- [120] H. Richter, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1994**.
- [121] M. Slany, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1262.
- [122] M. Slany, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1994**.
- [123] G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 35.
- [124] G. Becker, W. Becker, G. Uhl, W. Uhl, H.-J. Weesely, *Phosphorus Sulfur* **1983**, 18, 710.
- [125] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* **1983**, 14, 267.
- [126] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3151.
- [127] H.-J. Welsch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1992**.
- [128] A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 980.
- [129] E. Wellner, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [130] B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3747.
- [131] J. C. T. R. Buckrett-St. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 755.
- [132] G. Becker, M. Böhringer, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1041.
- [133] M. T. Nguyen, *Z. Naturforsch. Teil A* **1984**, 39, 169.
- [134] a: L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.
b: L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [135] E. A. Ishmaeva, I. I. Patsanovsky, V. D. Romanenko, L. N. Markovsky, *Phosphorus Sulfur* **1990**, 49/50, 289.
- [136] S. M. Bachrach, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 392.
- [137] W. Fiedler, M. Regitz, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1997**, 106, 455.

- [138] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1328.
- [139] W. Rösch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1986**.
- [140] B. Burkart, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**.
- [141] U. Bergsträßer, A. Hoffmann, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1049.
- [142] U. Bergsträßer, J. Stannek, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1121.
- [143] B. Burkhardt, S. Krill, Y. Okano, W. Ando, M. Regitz, *Synlett* **1991**, 356.
- [144] S. Krill, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1993**.
- [145] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 517, 89 und dort zitierte Referenzen
- [146] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *N. Chem. Lett.* **1993**, 1653.
- [147] G. Becker, M. Rößler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 7.
- [148] B. Weber, R. Luckenbach, H.-G. Padeken, M. Regitz, Houben-Weyl, *Methoden der Org. Chem.*, 4. Aufl., Bd. E1, Thieme, Stuttgart, New York, **1982**.
- [149] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*, Teubner: Stuttgart, **1995**, 110.
- [150] R. H. Neilson, C. M. Angelov, *ACS Symp. Ser.* **1992**, 486, 76.
- [151] C. M. Angelov, R. H. Neilson, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 10227.
- [152] C. M. Angelov, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 334.
- [153] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, M. Slany, M. Regitz, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10279.
- [154] K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, 76, 27.
- [155] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 597.
- [156] C. E. Keung, H. Alper, *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 97.
- [157] G. V. Boyed, in *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*, Vol.2, Part 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley: New York, **1989**, 477.
- [158] B. B. Snider, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol.5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon Press: Oxford, **1991**, 1.
- [159] G. D. Paderes, W. L. Jorgensen, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1904.
- [160] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4693.

-
- [161] *GAUSSIAN92, Revision E.3*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, **1992**.
- [162] *GAUSSIAN94, Revision C.3*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Anres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, **1995**.
- [163] F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 105-108.
- [164] E. Campaigne, D. R. Mauding, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1391.
- [165] J. P. Engstrom, J. C. Bu Bose, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3817.
- [166] C. Grundmann, J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2809.
- [167] J. H. Boyer, H. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 951.

Dank

Ich möchte mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich bedanken.

Im besonderen bei:

Frau B. Dusch und Frau T. Schaible

für die akkuraten Elementaranalysen

Herrn Dr. S. Asmus, Herrn T. Schmidt und Herrn J. Steinbach

für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren

Frau H. Ruzek

für die Aufnahme einiger NMR-Spektren

Herrn Dr. C. Peters, Herrn Dr. M. Schröder, Herrn M. Hofmann, Herrn H. Fischer, Herrn S. Weidner und Herrn U. Fischbeck

für das Messen unendlich vieler NMR-Proben

dem 400'er Team

für die gute Zusammenarbeit

Herrn Dr. U. Bergsträßer

für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen

Frau S. Sauerbeck, Frau A. Baumgart und Frau C. Carras

für ihre Beiträge im Rahmen des OCII/2-Praktikums

Herrn Dr. M. Schröder

für ein angenehmes Laborwetter sowie zahlreiche Anregungen und Diskussionen

Frau E. Hüttel, Frau M. Pierron und Herrn Dr. O. Löber

für das gewissenhafte Korrekturlesen

Frau A. Müller, Herrn N. Papke, Herrn U. Fischbeck und Herrn S. Konietzny

für die freundschaftliche Begleitung während des gesamten Studiums

allen Mitgliedern des Arbeitskreises Regitz

für die gezeigte Diskussions- und Hilfsbereitschaft

Herrn Prof. Dr. P. Binger

für die Übernahme des Koreferats

dem Land Rheinland-Pfalz

für die Gewährung eines Landesgraduiertenstipendiums

von Oktober 1997 bis März 2000

meiner Familie

nicht nur für das Ermöglichen des Studiums

und vor allem

Oli

für seine liebevolle Unterstützung während meines PhD's

(partner's help desirable).

Lebenslauf

Name	Elke Pierron
Geburtstag	18.10.1973
Geburtsort	Wadern
Nationalität	deutsch
Schulbildung	<i>1979-1983</i> Grundschule Bardenbach
	<i>1983-1992</i> Staatl. Hochwald-Gymnasium Wadern
	<i>Juni 1992</i> allgemeine Hochschulreife
Studium	<i>1992-1994</i> Grundstudium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
	<i>Oktober 1994</i> Vordiplom in Chemie
	<i>1994-1997</i> Hauptstudium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
	<i>Februar 1997</i> mündliche Diplomprüfung
	<i>März 1997</i> Beginn der Diplomarbeit an der Universität Kaiserslautern unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Regitz
	<i>September 1997</i> Diplom in Chemie
	<i>Oktober 1997</i> Beginn der Doktorarbeit an der Universität Kaiserslautern unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Regitz
	<i>01.03.2000</i> Promotion in Chemie

