

## Polycyclische Triaryldioxyphosphorane extremer Stabilität

Dieter Hellwinkel\* und Wolfgang Krapp

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 21. Februar 1977

Die Phosphorane **1a–d**, **27**, **32** mit [1,2]Oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol-Gerüst sind im Gegensatz zu ihren acyclischen Analoga konstitutiv wie auch konformativ sehr beständig, was sich bereits in ihrer unerwartet bereitwilligen Bildung aus z. B. Phosphinoxid-Vorstufen (Phosphinoxid-Acetalisierung) äußert. In dieser Reihe ist sogar das Derivat **22** mit diäquatorialem 2,2'-Biphenylylen-System von beachtlicher Stabilität. In keinem Fall konnten definierte Thermolysereaktionen beobachtet werden, wofür einerseits die sehr günstigen sterischen Voraussetzungen auf der Eduktseite, andererseits sterische und elektronische Restriktionen bezüglich der potentiellen Reaktionswege und -produkte verantwortlich gemacht werden. Im Falle des zwei 2,1-Benzoxaphosphol-Einheiten aufweisenden Spirophosphorans **30** konnten keine Hinweise auf das isomere Phosphoran **29** mit Oxaphospholobenzoxaphosphol-Gerüst gefunden werden. Zum Spektrenvergleich wurden noch die Spirophosphorane **33**, **34** synthetisiert.

### Polycyclic Triaryldioxyphosphoranes of Extreme Stability

The phosphoranes **1a–d**, **27**, **32** containing the [1,2]oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphole skeleton are very stable constitutively as well as conformationally, in contrast to their acyclic analogues. This is already shown by their unexpectedly easy formation starting from phosphine oxide precursors (phosphine oxide acetalization). In this series, even the derivative **22** with a diequatorial 2,2'-biphenylene system is of considerable stability. In no case, defined thermolysis reactions could be observed. Very favorable steric conditions of the educt on the one hand and steric and electronic restrictions with respect to the potential reaction paths and reaction products on the other hand are responsible for this behavior. In the case of the spirophosphorane **30** possessing two 2,1-benzoxaphosphole entities, no hints for the isomeric phosphorane **29** with an oxaphospholobenzoxaphosphole skeleton could be found. To complete the spectrometric relationships ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR; IR; MS) the spirophosphoranes **33**, **34** were also synthesized.

Pentakoordinierte Phosphorane besitzen im kristallinen Zustand meist eine trigonalbipyramidale Struktur<sup>1)</sup>, wenn auch in bestimmten Fällen – insbesondere bei spirocyclischen Derivaten – nach Maßgabe der Ringspannungsverhältnisse und der Elektro-negativitäten der an den Phosphor gebundenen Schlüsselatome mehr oder weniger große

<sup>1)</sup> Reviews: <sup>1a)</sup> D. Hellwinkel in: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 185, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, J. Wiley & Sons Inc., New York 1972. – <sup>1b)</sup> R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973. – <sup>1c)</sup> Organo-Phosphorus Stereochemistry, Part 2: P(V) Compounds, Edit.: W. E. McEwen, K. Darrell Berlin, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester 1975.

Verzerrungen in Richtung auf einen tetragonal-pyramidalen Bau auftreten<sup>2-5</sup>). Diese stereochemische Ambivalenz im festen Zustand<sup>6</sup>) findet ihre Entsprechung in der im allgemeinen großen konformativen Labilität gelöster Phosphorane, deren intramolekulare Ligandenäquilibrierungen auf der Basis tetragonal-pyramidaler Übergangszustände diskutiert werden können<sup>1</sup>). Neben dem Pseudorotationsprozeß (PR)<sup>1, 7</sup>), für den auch in theoretischen Berechnungen stets optimale energetische Voraussetzungen gefunden wurden<sup>2, 8</sup>), steht – zumindest für spezielle Phosphorane – noch der Turnstile-Rotationsprozeß (TR) zur Debatte, bei dem jeweils ein Ligandenpaar relative Drehungen gegenüber einem Ligandentrio vollzieht<sup>9</sup>).

Bei spirocyclischen Pentaarylphosphoranen haben wir gezeigt, daß neben den konformativen Umlagerungen vom PR-Typ auf dem Koordinationsniveau 5<sup>1, 10</sup>) auch konstitutive Umlagerungen sowohl unter Beibehaltung der Koordinationszahl 5<sup>11</sup>) als auch unter Verminderung der Koordination von 5 auf 3 (bzw. 4<sup>12</sup>) realisierbar sind<sup>13</sup>). In Anbetracht der vielfältigen Umlagerungstendenzen von Phosphoranen war es interessant, ein Modell zu konzipieren, bei dem durch höchstmögliche Stabilisierung des trigonal-bipyramidalen Grundzustands allen potentiellen Abwandlungsrichtungen ein Riegel vorgeschoben war. Wir entschieden uns für das 8,8-Diaryl-8,8-dihydro-2*H*,6*H*-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol-System **1**<sup>14</sup>), weil hier 1. drei im allgemeinen sehr stabile und synthetisch leicht zugängliche P–Aryl-Bindungen vorhanden sind, 2. optimale Winkelbedingungen zur spannungsarmen äquatorial-axialen Anordnung<sup>1</sup>) der beiden miteinander verschmolzenen Oxaphosphol-Fünfringe vorliegen und 3. die energetisch sehr vorteilhafte diaxiale Koordinierung durch die beiden elektronegativen Sauerstoffliganden möglich ist<sup>15</sup>).

<sup>2</sup>) R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3047 (1972).

<sup>3</sup>) R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5379 (1975).

<sup>4</sup>) H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler und M. Wieber, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 32 (1974); H. Wunderlich, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 939 (1974); J. A. Howard, D. R. Russell und S. Trippett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 856.

<sup>5</sup>) Vgl. auch D. Hellwinkel, Chem. Ber. **99**, 3628 (1966).

<sup>6</sup>) Auch Pentaphenylantimon ist im festen Zustand tetragonal-pyramidal (P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1964**, 3718; A. L. Beauchamp, M. J. Bennett und F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6675 (1968)), sein Addukt mit  $\frac{1}{2}$  Cyclohexan ist jedoch wieder trigonal-bipyramidal (C. Brabant, B. Blanck und A. L. Beauchamp, J. Organomet. Chem. **82**, 231 (1974)). Penta-*p*-tolylantimon ist in festem Zustand trigonal-bipyramidal (C. Brabant, J. Hubert und A. L. Beauchamp, Can. J. Chem. **51**, 2952 (1973)) und behält diese Konformation auch in Lösung bei (D. Hellwinkel, Angew. Chem. **78**, 749 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 725 (1966); vgl. auch D. Hellwinkel und M. Bach, Naturwissenschaften **56**, 214 (1969)).

<sup>7</sup>) R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).

<sup>8</sup>) A. Strich und A. Veillard, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5574 (1973); J. A. Altmann, K. Yates und I. G. Csizmadia, ebenda **98**, 1450 (1976).

<sup>9</sup>) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, Acc. Chem. Res. **4**, 288 (1971).

<sup>10</sup>) D. Hellwinkel, W. Lindner und H. J. Wilfinger, Chem. Ber. **107**, 1428 (1974); D. Hellwinkel, Chimia **22**, 488 (1968); G. M. Whitesides, M. Eisenhut und W. M. Bunting, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5398 (1974).

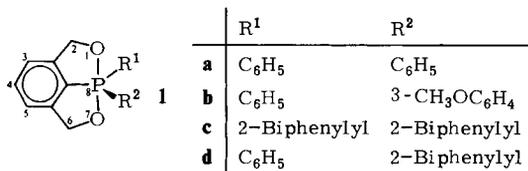
<sup>11</sup>) D. Hellwinkel und W. Krapp, Chem. Ber. **110**, 693 (1977).

<sup>12</sup>) Sofern das Phosphin-Elektronenpaar als Ligand gewertet wird.

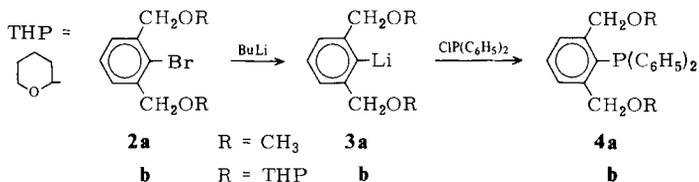
<sup>13</sup>) D. Hellwinkel und W. Lindner, Chem. Ber. **109**, 1497 (1976).

<sup>14</sup>) Vorläufige Mitteilung: D. Hellwinkel und W. Krapp, Angew. Chem. **86**, 524 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 542 (1974).

<sup>15</sup>) Zur Apicophilie: S. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 2125; S. Trippett, Pure Appl. Chem. **40**, 595 (1974).

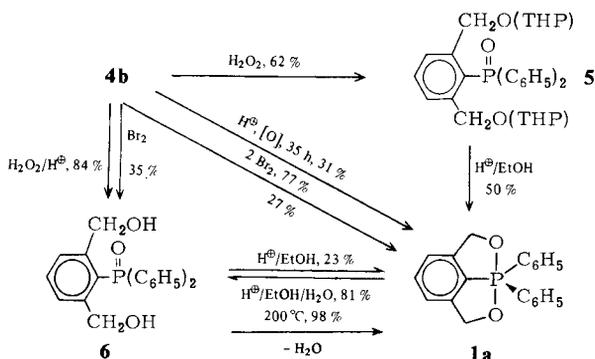


Ausgangspunkt für die Synthese von **1a** war das in mehreren Stufen aus 2,6-Dimethylanilin darstellbare 2-Brom-1,3-benzoldimethanol<sup>11)</sup>. Nachdem sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß die aus dessen Dimethylether **2a** durch Halogen-Metall-Austausch erhältliche Lithiumverbindung **3a** mit Chlordiphenylphosphin glatt zum Triarylphosphin **4a** reagierte, wurde analog das mit Tetrahydro-2-pyranyl-Gruppen (THP) geschützte Lithiumderivat **3b**<sup>11)</sup> und daraus das Triarylphosphin **4b** hergestellt. Das schlecht kristallisierende **4b** liefert zwei eng benachbarte <sup>31</sup>P-Resonanzen bei  $\delta = +17.8$  und  $+17.9$ , was auf die durch die beiden chiralen THP-Schutzgruppen induzierte Diastereomerie zurückzuführen ist.



Das geschützte Phosphin **4b** ließ sich nun auf verschiedenen, zum Teil unerwarteten Wegen in das Phosphoran **1a** überführen, die in Schema 1 zusammengestellt sind.

Schema 1. Bildungsweisen von **1a**

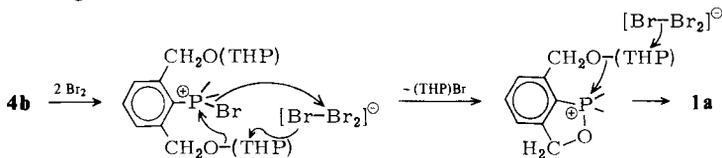


Besonders überraschte, daß sich **4b** bereits beim Versuch, die Schutzgruppen durch Umacetalisierung mit Ethanol/*p*-Toluolsulfonsäure zu entfernen, zu **1a** umwandelte. Offensichtlich hatte hier während der langen Reaktionszeit von 35 h<sup>16)</sup> Luftoxidation zu

<sup>16)</sup> Die lange Reaktionszeit kam deshalb zustande, weil die laufende DC-Kontrolle des Ansatzes keinerlei Hinweise auf den Beginn einer Reaktion erbrachte. Erst nach dem Aufarbeiten stellte sich heraus, daß Edukt und Produkt fast identische R<sub>F</sub>-Werte aufweisen.

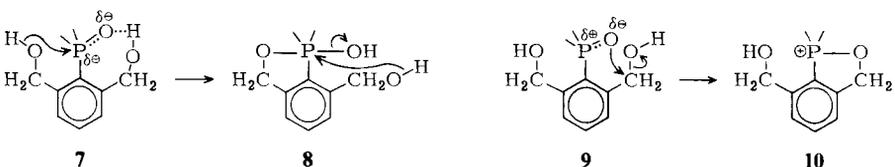
den Phosphinoxiden **5** und/oder **6** stattgefunden, die dann unter Säurekatalyse leicht zu **1a** cyclocondensierten. Beide Phosphinoxide konnten auch durch Oxidation von **4b** mit Hydroperoxid bzw. Hydroperoxid/HCl in Substanz dargestellt und mit Säure zu **1a** cyclisiert werden. Hierbei bilden Phosphoran **1a** und Phosphinoxid **6** ein Gleichgewicht aus, das in Anwesenheit von Wasser mehr auf der Seite von **6** liegt.

Die Umsetzung von **4b** mit überschüssigem Brom war ursprünglich ebenfalls in der Absicht durchgeführt worden, über das entsprechende Phosphindibromid durch Hydrolyse zum Phosphinoxid **6** zu gelangen. Wiederum erhielt man nach Hydrolyse mit verd. Natronlauge unerwartet und in guter Ausbeute direkt das Phosphoran **1a**. Da bei der analogen Reaktion von **4b** mit nur einem Äquivalent Brom lediglich 27% **1a** neben 35% Phosphinoxid **6** anfielen, schließen wir, daß die zweite Brommolekel direkt an der Umwandlung **4b** → **1a** beteiligt ist.



Aus der Beobachtung, daß selbst das analysenreine Phosphinoxid **6** nur unscharf und unter Zersetzung ab ca. 180 °C schmilzt, wurde schließlich die beste Darstellungsmethode für **1a** entwickelt. Dazu erhitzte man **6** unter Stickstoff 10 min auf 200 °C, wobei das gebildete Wasser an der oberen, kühlen Gefäßwand kondensierte. Zurück blieben 98% analysenreines **1a**! Damit war erstmals eine rein thermische „Acetalisierung“ der Phosphoryl-Gruppierung gelungen<sup>11, 17)</sup>, die natürlich – wie auch die säurekatalysierten Acetalisierungen von **6** (bzw. **5**) zu **1a** – in erster Linie auf die optimalen sterischen Vorbedingungen im Verbindungstyp **6** zurückzuführen ist.

Für den einleitenden Schritt der Thermolyse **6** → **1** lassen sich zwei Möglichkeiten diskutieren, die beide auf den dipolaren Charakter der  $\overset{\delta\oplus}{\text{P}}=\overset{\delta\ominus}{\text{O}}$ -Gruppierung<sup>18)</sup> Bezug nehmen.



Entweder greift wie in **7** eine Hydroxylgruppe nucleophil das positive Ende des eventuell durch eine von der zweiten Hydroxylgruppe ausgehende Wasserstoffbrücke verstärkten Phosphoryl-Dipols an, oder aber das negative Dipolende – der Sauerstoff – verdrängt nucleophile eine Hydroxylgruppe, wie in **9**. Da von den potentiellen Zwischenprodukten **8** und **10** aus analoge Prozesse

<sup>17)</sup> Daß beim Vorliegen günstiger sterischer Voraussetzungen solche „Phosphoryl-Acetalisierungen“ grundsätzlich möglich sind, ist inzwischen von verschiedenen Seiten berichtet worden: M. Gallagher, A. Munoz, G. Gence und M. Koenig, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 321; Y. Segall, I. Granath, A. Kalir und E. D. Bergmann, ebenda **1975**, 399; J. Gloede und H. Gross, Tetrahedron Lett. **1976**, 917; T. Koizumi, Y. Watanabe, Y. Yoshida und E. Yoshii, ebenda **1974**, 1075.

<sup>18)</sup> R. F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, S. 250, Academic Press, London and New York 1965.

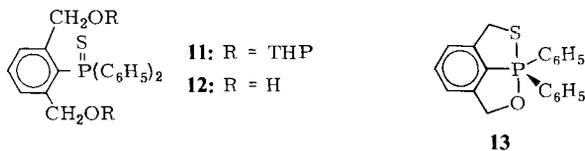
schließlich zu **1a** führen, müßte bei Gültigkeit des ersten Mechanismus (**7** → **8** → **1a**) der Phosphoryl-Sauerstoff, im zweiten Falle ein Hydroxyl-Sauerstoff in Form von Wasser verschwinden. Dies ließe sich durch geeignete Sauerstoff-Markierung prüfen; wir haben aber auf anderem Wege Argumente für das Wirken des ersten Mechanismus finden können. Im IR-Spektrum von **6** erscheint die P=O-Valenzschwingung mit  $1150\text{ cm}^{-1}$  um  $45\text{ cm}^{-1}$  gegenüber Triphenylphosphinoxid nach längeren Wellen verschoben. Dies ist schon wiederholt bei analogen Systemen beobachtet und als Indiz für intramolekulare Wasserstoffbrücken (siehe **7**) gewertet worden<sup>19,20</sup>. Auch die für **6** in Pyridin gemessene <sup>31</sup>P-Resonanz von  $\delta = -33.7$  spricht für innere Wasserstoffbrücken. Triphenylphosphinoxid zeigt nämlich in Pyridin eine <sup>31</sup>P-Resonanz von  $\delta = -24.7$ , die erst beim Übergang zu protischen Solventien mit deren zunehmender Acidität drastisch abnimmt<sup>21</sup>.

Solvens	Pyridin	CCl <sub>4</sub>	MeOH	HCO <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\delta^{31}\text{P} [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]^{\text{a)}$	$-24.7^{\text{b)}$	$-24.9$	$-32.6$	$-37.3$	$-59.8$

a) Lit.<sup>21</sup>.

b) Diese Arbeit.

Wäre der einleitende Reaktionsschritt etwa analog **9** → **10** zu beschreiben, sollte aus dem **6** entsprechenden Phosphinsulfid **12** das Thiophosphoran **13** herstellbar sein. Die Thermolyse von **12** bei  $170 - 190^\circ\text{C}$  lieferte jedoch unter H<sub>2</sub>S-Freisetzung wieder ausschließlich Dioxyphosphoran **1a**<sup>22</sup>; auch die Behandlung des geschützten Phosphinsulfids **11** mit wenig Salzsäure in Ethanol ergab lediglich **1a**.



Zusammengenommen sprechen diese Befunde sehr stark dafür, daß sowohl die thermischen als auch die säurekatalysierten Umwandlungen **6** → **1a** gemäß **7** → **8** initiiert werden.

Die physikalischen Daten von Phosphoran **1a** sind zweifelsfrei mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) findet man das Methylen-Signal bei  $\delta = 5.02$  mit einer Phosphorkopplung von 2.8 Hz und einer Kopplung zu einem aromatischen Proton von  $\approx 0.5$  Hz. Das <sup>31</sup>P-Resonanzsignal liegt mit  $\delta = +22.9$  (CDCl<sub>3</sub>) bei relativ geringer Feldstärke<sup>1a)</sup> und zeigt keine systematischen Veränderungen in Solventien unterschiedlicher Polarität<sup>23</sup>) (CCl<sub>4</sub>: +25.9, DMF: +26.4, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: +23.1). Erst bei Zugabe einiger Tropfen Trifluoressigsäure erfährt der  $\delta^{31}\text{P}$ -Wert eine signifikante (und reversible!) Tieffeldverschiebung nach  $\delta = -8.7$ . Da die <sup>31</sup>P-Resonanz eines Phosphinoxids wie z. B. **6** – das sich unter diesen Bedingungen bilden könnte – bei  $\delta = -33.7$  liegt, ist obiger Wert ( $-8.7$ ) nicht eindeutig zu interpretieren und spricht vielmehr für mobile Gleichgewichte gemäß (1).

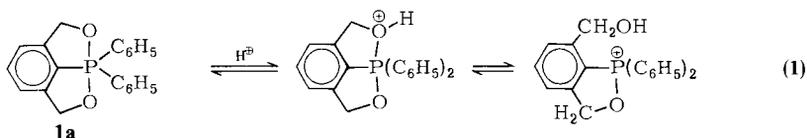
<sup>19)</sup> D. Hellwinkel, Chem. Ber. **102**, 528 (1969); **103**, 1306 (1970).

<sup>20)</sup> G. Wittig und H. J. Cristau, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 1293.

<sup>21)</sup> G. E. Maciel und R. V. James, Inorg. Chem. **3**, 1650 (1964).

<sup>22)</sup> Nur im Massenspektrum von **12** beobachtet man die dem Thiophosphoran **13** entsprechende Massenzahl  $m/e = 336$  im Verhältnis 1:3 zur Masse des Dioxyphosphorans **1a**.

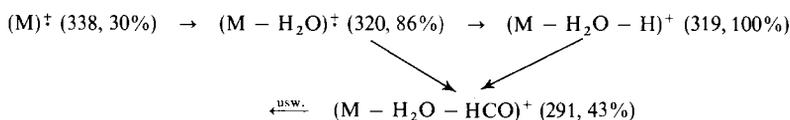
<sup>23)</sup> Vgl. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, J. Org. Chem. **33**, 3787 (1968).



Im IR- und Raman-Spektrum von **1a** treten starke Banden im Bereich der P–O–Alkyl-Valenzschwingungen knapp oberhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  auf<sup>24)</sup>. Es erscheint sinnvoll, den intensiveren Anteil der gut aufgespaltenen IR-Doppelbande bei  $1045/1025\text{ cm}^{-1}$  der antisymmetrischen und den schwächeren Anteil bei niedrigerer Frequenz der symmetrischen Streckschwingung zuzuordnen. Im Raman-Spektrum<sup>25)</sup> beobachtet man tatsächlich die zu erwartende Intensitätsumkehr der beiden Teilbanden. An anderer Stelle wird aber der höherfrequente Teil einer solchen Doppelbande auf  $\nu(\text{PO}-\text{R})$ , der niederfrequente auf  $\nu(\text{P}-\text{OR})$  zurückgeführt<sup>26)</sup>. Bei der im IR-Spektrum mittelstarken, im Raman-Spektrum hingegen sehr intensiven Bande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich wohl um die Pulsationsschwingung der Benzolkerne<sup>27)</sup> oder um eine P–Phenyl-Valenzschwingung<sup>28)</sup>.

Das Massenspektrum von **1a** zeigt den Molekülpeak ( $m/e = 320$ ) mit 87% relativer Intensität, den Basispeak liefert jedoch das (M–H)-Fragment, das wir durch die Strukturalternativen **14a, b** beschreiben.

Für die weiteren Fragmentierungen kann man unter Berücksichtigung früherer Arbeiten<sup>29)</sup> versuchsweise das angegebene Zerfallsschema aufstellen. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß im Massenspektrum des Phosphinoxids **6** das an den mit 30% relativer Intensität auftretenden Molekülpeak ( $m/e = 338$ ) anschließende Fragmentierungsmuster nahezu mit dem des Phosphorans **1a** übereinstimmt.



Diesen massenspektrometrischen Befund haben wir dann ja präparativ (Schema 1) mit der Thermolyse **6**  $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$  **1a** verifiziert.

Wie schon die sehr glatten und zum Teil sogar unerwarteten Bildungsweisen vermuten ließen, besitzt das Dioxiphosphoran **1a** eine beachtliche thermische Stabilität. Fünf Stunden Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$  bringt keinerlei Veränderung mit sich, erst ab  $250^\circ\text{C}$  beginnt langsame, unspezifische Zersetzung. Bei  $300^\circ\text{C}$  beobachtet man mit einer Halbwertszeit von ca. 11 min die Bildung zahlreicher uncharakteristischer Folgeprodukte. Angesichts der Labilität analoger nichtcyclischer Triaryldioxiphosphorane<sup>30)</sup> und auch eingedenk der bei höheren Temperaturen glatt erfolgenden Isomerisierungen von Pentaaryldioxiphosphoranen unter Verminderung der Koordinationszahl des Phosphors von 5 auf 3<sup>13, 31)</sup>, kann

<sup>24)</sup> L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, S. 52, Heyden, London, Rheine 1974.

<sup>25)</sup> Wir danken Herrn Prof. H. Eysel, Heidelberg, für die Aufnahme der Raman-Spektren.

<sup>26)</sup> E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **86**, 128 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 134 (1974).

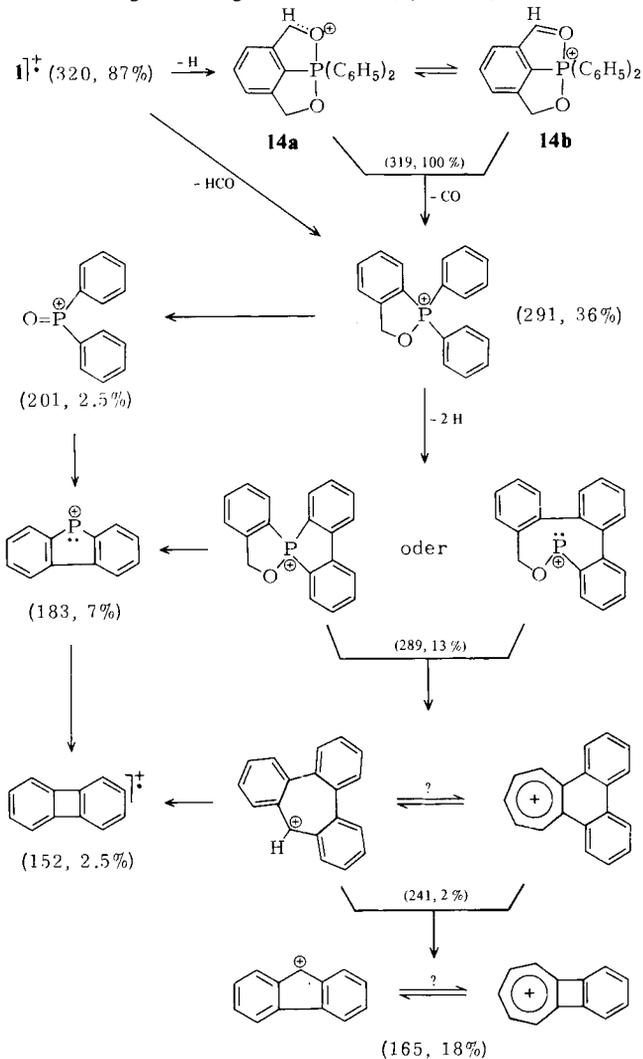
<sup>27)</sup> D. E. Corbridge, J. Appl. Chem. **6**, 456 (1956).

<sup>28)</sup> D. E. Corbridge, Top. Phosphorus Chem. **6**, 262 (1969).

<sup>29)</sup> D. Hellwinkel, C. Wünsche und M. Bach, Phosphorus **2**, 167 (1973).

<sup>30)</sup> Vgl. D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang und K. L. Marsi, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5243 (1969).

<sup>31)</sup> G. Wittig und A. Maercker, Chem. Ber. **97**, 747 (1964).

Massenspektrometrisches Fragmentierungsschema von **1a** (*m/e*-Werte)

man davon ausgehen, daß zur (thermischen) Beständigkeit von **1a** mehrere Faktoren beitragen. Neben den bereits bei der Konzipierung des Systems **1** bedachten optimalen Voraussetzungen für dessen trigonal-bipyramidalen Grundzustand sind es vor allem sterische und elektronische Restriktionen, die den Weg zu potentiellen, nur noch dreifach koordinierten Abwandlungsprodukten blockieren.

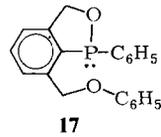
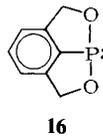
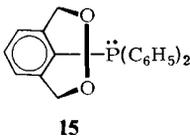
Anhand von Orbitalsymmetriebetrachtungen ist abgeleitet worden, daß für derartige Reaktionen trigonal-bipyramidaler Strukturen, sofern diese konzertiert erfolgen, nur axial-axiale (aa)- bzw. äquatorial-äquatoriale (ee)-Bindungsbrüche thermisch erlaubt sind<sup>2, 32)</sup>. Einfacher läßt sich dies anhand des Konzepts (anti)aromatischer Übergangs-

<sup>32)</sup> C. D. Hall, J. D. Bramblett und F. F. S. Lin, J. Am. Chem. Soc. **94**, 9264 (1972).

zustände zeigen<sup>33)</sup>. Für aa- bzw. ee-Bindungsbruch treten nämlich „aromatische“ Übergangszustände auf, die isokonjugiert mit dem „Möbius“-Cyclopropenyl-Anion sind; für ae-Bindungsbruch erhält man „antiaromatische“ Übergangszustände, die isokonjugiert zum „Hückel“-Cyclopropenyl-Anion sind.



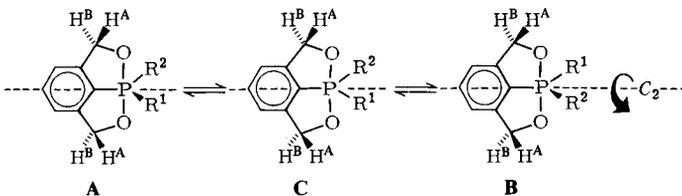
Die thermisch erlaubte aa-Abbaureaktion würde aber zu einem sehr gespannten Peroxid **15** führen und sollte somit sterisch stark behindert sein. Der ebenfalls erlaubte ee-Abbau würde neben Biphenyl das neuartige – wohl auch beträchtlich gespannte – Phosphin **16** mit „T“-Struktur liefern, über dessen Existenzbedingungen derzeit keine Voraussagen möglich sind. Das einzige „stereochemisch vernünftige“ Produkt, das Benzoxaphosphol **17**, wäre nur auf dem Wege der verbotenen ea-Reaktion zugänglich.



Da unter den üblichen thermischen Bedingungen keines der drei Produkte nachweisbar war, muß den zitierten Restriktionen erhebliche Bedeutung zugemessen werden. Die unspezifischen Zersetzungen ab etwa 250°C sind dann sicherlich auf radikalisches Zerplatzen des Moleküls zurückzuführen.

### Zur konformativen Stabilität von **1a**

Neben einer besonders ausgeprägten konstitutiven Stabilität sollte das koplanare dreizählige Ligandensystem in Verbindungen des Typs **1** auch eine extreme konformative Stabilität garantieren. Als einzige formale Möglichkeit für eine intramolekulare Ligandenorientierung ist hier die Rotation des Ligandenduos  $R^1$ ,  $R^2$  gegen den dreizähligen Liganden um die  $C_2$ -Achse verblieben, wobei der höchst unrealistische planare Übergangszustand **C** durchlaufen würde.



<sup>33)</sup> M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1975.

Ein experimenteller Nachweis dieses Vorgangs wäre nur möglich, wenn im Falle nicht identischer Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  für die (identischen) Grundzustände **A** und **B** unterschiedliche Methylensignale  $H^A$  und  $H^B$  aufträten, die im Zuge der Umlagerung  $A \rightleftharpoons B$  koaleszieren sollten.

Wir synthetisierten zunächst, ausgehend von Chlor(3-methoxyphenyl)phenylphosphin und Schlüsselreagenz **3b**, 8,8-Dihydro-8-(3-methoxyphenyl)-8-phenyl-2*H*,6*H*-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol (**1b**), mußten jedoch feststellen, daß wir die innere magnetische Anisotropie dieses Systems überschätzt hatten. Sowohl in  $CDCl_3$  wie auch in Nitrobenzol ließ sich nur ein Pseudo- $A_2X$ -Aufspaltungsmuster beobachten (Fernkopplung mit  $^{31}P$ ). Auch Zusatz von 1,3,5-Trinitrobenzol zur  $CDCl_3$ -Lösung von **1b** – um eventuell durch bevorzugte Komplexierung mit dem nucleophilen 3-Methoxyphenyl-Rest eine beobachtbare magnetische Anisotropie zu generieren – blieb ohne Erfolg.

In einem anderen Zusammenhang ist sowohl auf einem der Synthese von **1a** entsprechenden Wege als auch durch eine neuartige konstitutive Umlagerung auf dem Koordinationsniveau **5** das 8,8-Bis(2-biphenyl)-8,8-dihydro-2*H*,6*H*-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol (**1c**) hergestellt worden<sup>11)</sup>. Da dessen Methylene-Signal ( $\delta = 3.94$ ,  $A_2X$ -Muster) gegenüber dem von **1a** um über 1 ppm stärker abgeschirmt ist, war zu erwarten, daß das entsprechende (2-Biphenyl)phenyl-Derivat **1d** hinreichend anisotrop wäre, um eine ABX-Methyleneaufspaltung zu gewährleisten. Die Synthese von **1d** wurde analog der von **1b** über das (nicht isolierte) (2-Biphenyl)chlorphenylphosphin realisiert. Das 90-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum beweist zwar tatsächlich unterschiedlich abgeschirmte Methylenprotonen, doch bleibt die Verschiebungsdifferenz mit  $\Delta\delta = 0.09$  weit hinter den Erwartungen zurück und führt somit zu einem komplexen ABX-Aufspaltungsmuster, das nur über Simulation interpretiert werden konnte (Abb.).

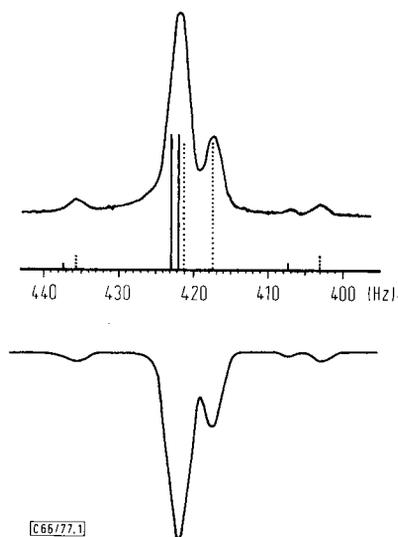
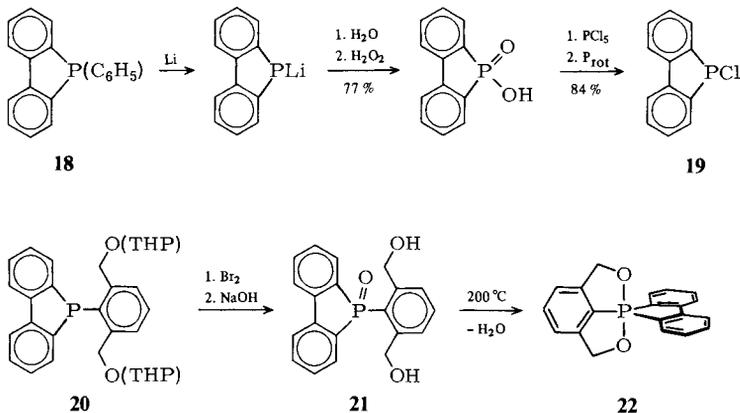


Abb.: Experimentelles und simuliertes  $^1H$ -NMR-Spektrum für die Methylengruppen von **1d** (Für die Spektrensimulation sind wir Herrn *W. Warth* zu Dank verpflichtet)

Wegen der sehr geringen Verschiebungsdifferenz der Methylenprotonen-Signale waren Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen hier nicht praktikierbar.

### Diäquatoriale zweizählige Liganden

Das zur Darstellung von Verbindungen des Typs **1** entwickelte Syntheseprinzip (vgl. Schema 1) erlaubte es auch, analoge Derivate mit zweizähligen diäquatorialen Ligandensystemen zu realisieren. Hierbei war insbesondere das 2,2'-Biphenylylen-Derivat **22** von Bedeutung, da in zahlreichen Untersuchungen festgestellt worden ist, daß eine 2,2'-Biphenylylen-Gruppe in Phosphoranen grundsätzlich die axial-äquatoriale Anordnung bevorzugt<sup>1, 10, 34</sup>). Ausgangspunkt für die Synthese von 8,8-(2,2'-Biphenylylen)-8,8-dihydro-2*H*,6*H*-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol (**22**) war 5-Chlordibenzophosphol (**19**)<sup>35</sup>), das wir über 5-Phenyldibenzophosphol (**18**)<sup>31</sup>) herstellten. Die weitere



Umsetzung mit Schlüsselreagenz **3b** führte zum nicht kristallisierenden **20**, das bei der Behandlung mit Brom überraschenderweise nicht direkt zum Endprodukt **22** reagierte (analog **4b**  $\xrightarrow{\text{Br}_2}$  **1a**), sondern lediglich das ungeschützte Phosphinoxid **21** lieferte. Dies ist sicherlich auf die geringe Neigung der 2,2'-Biphenylylen-Gruppe zurückzuführen, die (gespannte) diäquatoriale Anordnung in Phosphoran **22** einzunehmen. Letzteres konnte dann aber wieder durch Vakuumthermolyse und Sublimation bei 200°C erhalten werden. Obwohl die 2,2'-Biphenylylen-Gruppe hier unter keinen Umständen den von den äquatorialen Phosphorvalenzen vorgegebenen Winkel von 120° einhalten kann<sup>5)</sup> – einfache Winkelspannungsminimierung auf der Basis des Hookschen Gesetzes<sup>36)</sup> liefert einen CPC-Winkel von ca. 96° –, ist **22** durchaus beständig. Dies zeigt, daß die Winkel des Phosphoran-Gerüsts doch in weiten Grenzen variabel sind, ohne daß dadurch dem System unverkraftbar hohe Spannungen aufgezwungen würden<sup>9)</sup>. Bei 300°C wird **22** innerhalb 5 min vollständig und in unspezifischer Weise zerstört, während **1a** bei dieser Temperatur immerhin noch eine Halbwertszeit von 11 min aufweist. Auch hier konnten keinerlei Hinweise auf die Bildung des „T“-Phosphins **16** gefunden werden. Die Gegenüberstellung

<sup>34)</sup> Vgl. auch D. Hellwinkel, Colloq. Int. C.N.R.S. **182**, 177 (1970).

<sup>35)</sup> G. O. Doak, L. D. Freedman und J. B. Levy, J. Org. Chem. **29**, 2382 (1964).

<sup>36)</sup> Vgl. z. B. K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, S. 33, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

der Massenspektren von **22** und **1a** (Tab. 1) zeigt zwar einerseits die große Ähnlichkeit der Fragmentierungsschemata, andererseits aber auch die größere Fragmentierungstendenz von **22**, ganz im Einklang mit dessen höherer Spannungsbelastung.

Tab. 1. Massenspektrometrische Fragmentierung von **1a** und **22**

Fragment	<b>1a</b>	
	<i>m/e</i>	%
M <sup>+</sup>	320	86.9
M <sup>++</sup>	160	— <sup>a)</sup>
(M - H) <sup>+</sup>	319	100
(M - HCO) <sup>+</sup>	291	36.0
(M - HCO, - H <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	289	13.4
(M - HCO, - H <sub>2</sub> , - POH) <sup>+</sup>	241	2.0
(M - HCO, - C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>+</sup>	201	2.5
(M - HCO, - C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> , - H <sub>2</sub> , - O) <sup>+</sup>	183	6.6
(M - HCO, - H <sub>2</sub> , - POH, - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	165	17.9
(M - HCO, - C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> , - H <sub>2</sub> , - PO) <sup>+</sup>	152	2.5
		<b>22</b>
M <sup>+</sup>	318	64.1
M <sup>++</sup>	159	15.2
(M - H) <sup>+</sup>	317	100
(M - HCO) <sup>+</sup>	289	72.5
(M - HCO, - POH) <sup>+</sup>	241	21.1
(M - HCO, - C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>+</sup>	199	14.1
(M - HCO, - C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> , - O) <sup>+</sup>	183	19.3
(M - HCO, - POH, - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	165	5.2
(M - HCO, - C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> , - PO) <sup>+</sup>	152	16.8

<sup>a)</sup> <2% (Limitierung für den Computer-Ausdruck).

Für die meisten Fragmente (M - X - ...) <sup>+</sup> von **22** findet man im Zerfallsschema von **1a** entsprechende Fragmente (M - X - 2H - ...) <sup>+</sup> gleicher Massenzahl. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Phosphorderivaten mit zwei P-Phenylgruppen im Massenspektrum unter Abspaltung zweier H-Atome grundsätzlich Cyclisierung zum Dibenzophosphol-System erfolgt <sup>29)</sup>.

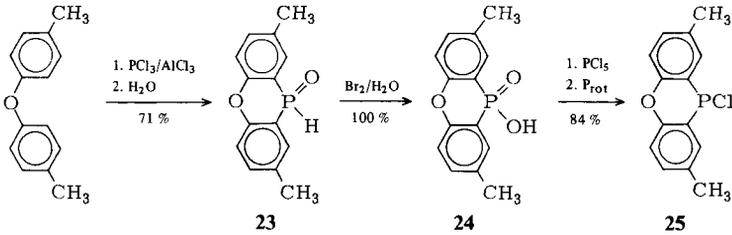
Der sehr niedrige <sup>31</sup>P-Resonanzwert von  $\delta = +4.4$  für **22** überraschte zunächst, da er – wie im übrigen auch schon  $\delta^{31}\text{P} = +22.9$  für **1a** – überhaupt nicht typisch für ein Derivat des pentakoordinierten Phosphors erschien, als dessen Referenzmolekül in dieser Reihe Diethoxytriphenylphosphoran mit  $\delta^{31}\text{P} = 50.7$  <sup>30)</sup> angesehen werden kann. Offensichtlich gilt auch hier die schon häufig verifizierte Regel, nach der die <sup>31</sup>P-Resonanz in Oxyphosphoranen mit zunehmender Zahl von Fünfringen abnimmt <sup>1a, c, 32, 37)</sup>. Eine stichhaltige generelle Erklärung <sup>38)</sup> hierfür kann auch auf Grund unserer Beobachtungen nicht gegeben werden, zumal andererseits aus der Reihe der Pentaarylphosphorane bekannt ist, daß dort die <sup>31</sup>P-Resonanzen der spirocyclischen Vertreter <sup>10)</sup> sich sehr gut mit dem Referenzwert von  $\delta = +89$  des Pentaphenylphosphorans <sup>39)</sup> vereinbaren lassen <sup>1)</sup>.

<sup>37)</sup> D. G. Gorenstein, J. Am. Chem. Soc. **97**, 898 (1975); F. Ramirez, M. Nagabhushanam und C. P. Smith, Tetrahedron **24**, 1785 (1968); F. Ramirez, Acc. Chem. Res. **1**, 168 (1968). Vgl. auch G. Buono und G. Peiffer, Tetrahedron Lett. **1972**, 149.

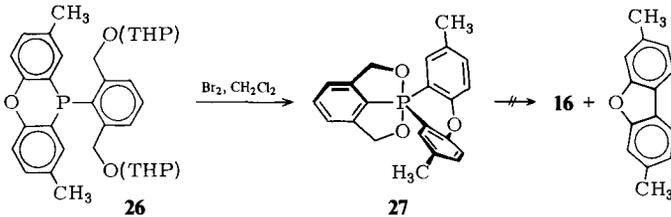
<sup>38)</sup> Vgl. R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, J. F. Marecek und S. Lee, J. Am. Chem. Soc. **98**, 581 (1976).

<sup>39)</sup> M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, Liebigs Ann. Chem. **743**, 25 (1971).

Einen erneuten Anlauf zur Darstellung des „T“-strukturierten Phosphins **16** unternahmen wir mit Hilfe des Spirophosphorans **27**, da man hier hoffen durfte, die thermische Zersetzung wegen der potentiellen Bildung des energiearmen 3,7-Dimethyldibenzofurans als Kopplungsprodukt in die gewünschte Richtung lenken zu können. Das zur Umsetzung mit unserem Schlüsselreagenz **3b** notwendige Chlorphosphin **25** erhielten wir in mehreren Stufen ausgehend von 4,4'-Dimethyldiphenylether.



Dabei konnte auch die bisher unbekannte Phosphinigsäure **23** in reiner Form isoliert werden [ $\delta \text{H}(\text{P}) = 8.6$ ,  $J_{\text{HP}} = 518$  Hz]. Mit **3b** erhielt man aus **25** in üblicher Weise das Phosphin **26**, das nicht isoliert wurde, sondern ohne Schwierigkeiten mit Brom in das Phosphoran **27** ( $\delta^{31}\text{P} = 32.6$ ) umgewandelt werden konnte.



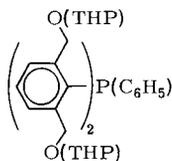
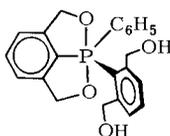
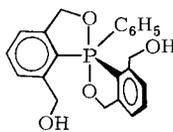
Letzteres sublimiert bei 250 °C/0.1 Torr, erleidet aber bei Temperaturen von 250 – 300 °C rasch fortschreitende unspezifische Zersetzung, wobei wiederum keinerlei Hinweise auf „T“-Phosphin **16** bzw. 3,7-Dimethyldibenzofuran beobachtet werden konnten. Auch im Massenspektrum von **27** lassen sich diesbezügliche Fragmente nicht ausmachen. Das diäquatoriale Phenoxaphosphin-System in **27** tendiert an sich zu einer spannungsarmen „Butterfly“-Konformation<sup>40</sup>. Dann müßten aber für die Methylengruppen der beiden 1,2-Oxaphosphol-Systeme unterschiedliche <sup>1</sup>H-NMR-Signale auftreten, was auch bei tiefen Temperaturen nicht zu beobachten war. Entweder sind hierfür rasche Umklapp-Prozesse verantwortlich, oder aber der inhärent diäquatoriale 120°-Winkel des Phosphoranskeletts zwingt der Phenoxaphosphin-Einheit eine mehr oder weniger ausgeprägte Planarität auf.

### Spirocyclische Systeme

Setzte man Schlüsselreagenz **3b** mit Dichlorphenylphosphin um, so erhielt man Phosphin **28**, das ohne Isolierung – wegen der vier chiralen Schutzgruppen war mit einem nur schwer kristallisierenden Diastereomergemisch zu rechnen – mit Brom in Methylenchlorid

<sup>40</sup> Vgl. H. G. Dunlop und S. H. Tucker, J. Chem. Soc. 1939, 1945.

behandelt wurde. Hierbei entstand wieder ein Phosphoran, für das zwei Strukturen, **29** und **30**, möglich waren.

**28****29****30**

Im folgenden wird gezeigt, daß für das neue Phosphoran allein der spirocyclische Strukturtyp **30** in Frage kommt. Der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzwert von  $\delta = +26.7$  konnte dabei kein Entscheidungskriterium sein; er lieferte lediglich einen Hinweis, daß ein einheitliches Produkt und nicht etwa ein Gemisch **29** + **30** vorlag. Im  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektrum beobachtete man nur zwei Signale für die Methylenkohlenstoffe bei  $\delta = 66.1$  und  $63.0$  (Standard TMS). Auch dies läßt sich mit beiden Strukturtypen vereinbaren, vorausgesetzt, in letzterem sind die einfach gebundenen Arylliganden mehr oder weniger frei drehbar<sup>41</sup>. Andererseits fand man im (Breitband- $^1\text{H}$ -entkoppelten) Aromatenbereich 10 dublettierte  $^{13}\text{C}$ -Signale (P-Kopplung!), die nur mit **30**, nicht aber mit **29** – das 12 Dubletts liefern müßte – vereinbar sind (Details hierzu bleiben einer gesonderten Arbeit vorbehalten).

Da **30** chiral ist und zudem noch freie Hydroxyl-Funktionen aufweist, war grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, mit optisch aktiven Verschiebungsagenzien die Verdoppelung sowohl der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen als auch des  $^{31}\text{P}$ -Signals zu bewirken. Wir setzten den Tris-[3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-*d*-camphorato]europium-Komplex  $[\text{Eu}(\text{TFC})_3]$ <sup>42</sup> ein und konnten in der Tat bei einem Molverhältnis Komplex zu **30** von 0.7 in  $\text{CDCl}_3$  unter gleichzeitiger Aufspaltung eine beachtliche Verschiebung des Tieffeld-Methylensignals von  $\delta = 66.1$  auf  $83.6/84.1$  beobachten. Das Hochfeld-Methylensignal wurde dabei nur wenig verschoben – von  $\delta = 62.97$  auf  $66.49$  – und nicht aufgespalten. Die Zahl der aromatischen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen nimmt drastisch zu, was aber nicht im einzelnen untersucht wurde. Im  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektrum genügt bereits ein Molverhältnis  $\text{Eu}(\text{TFC})_3$  zu **30** von 0.1, um eine geringe Verschiebung und Aufspaltung des  $^{31}\text{P}$ -Signals ( $\delta = +26.60$  und  $+26.68$ ) hervorzurufen. Bei einem Molverhältnis von 0.7 erhielt man zwei gut getrennte Signale bei  $\delta = +23.17$  und  $+23.63$ . Danach besteht an der chiralen, spirocyclischen Struktur **30** kein Zweifel mehr.

Damit gewinnen aber auch jene IR-spektrometrischen Befunde an Aussagekraft, nach denen alle in den vorstehenden Kapiteln behandelten Phosphorane mit [1,2]Oxaphospholo-[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxaphosphol-Gerüst (analog **29**) charakteristische Banden in den Bereichen  $1635$ – $1637$  und  $1135$ – $1143\text{ cm}^{-1}$  aufweisen, die bezeichnenderweise im IR-Spektrum von **30** fehlen.

Das  $60\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** ist wenig aussagekräftig und zeigt für die benzyllischen und aromatischen Protonen jeweils ein komplexes Multiplett bei  $\delta = 4.3$

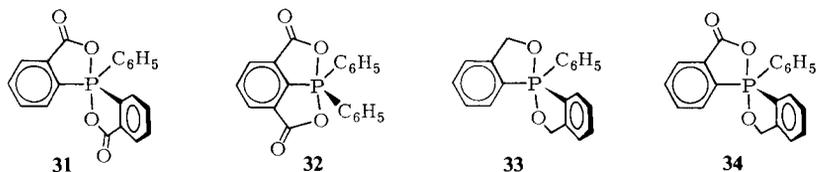
<sup>41</sup>) Zur Problematik der „Flip-Mobilitäten“ siehe z. B. *D. Gust* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1535 (1973); *D. Hellwinkel*, *M. Melan* und *C. R. Degel*, *Tetrahedron* **29**, 1895 (1973); *K. Mislow*, *D. Gust*, *P. Finocchiaro* und *R. J. Boettcher*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **47**, 1 (1974); *D. Hellwinkel*, *M. Melan*, *W. Egan* und *C. R. Degel*, *Chem. Ber.* **108**, 2219 (1975).

<sup>42</sup>) *H. L. Goering*, *J. N. Eikenberry* und *G. S. Koerner*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5913 (1971).

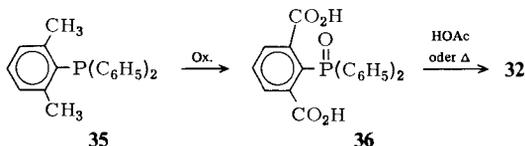
bis 5.1 bzw. 7.2–7.6. Mit Tris(dipivalomethanato)europium  $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$ <sup>43)</sup> gelingt es zwar, diese Multipletts aufzulösen, doch war es bisher nicht möglich, die resultierenden Aufspaltungsmuster eindeutig zu interpretieren. Eine detaillierte Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, insbesondere auf der Basis von Entkopplungsexperimenten, wird daher in einer gesonderten Arbeit erfolgen.

Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>44)</sup> brachte schließlich den endgültigen Beweis für den aus den spektrometrischen Daten abgeleiteten Strukturvorschlag **30**. Danach liegt hier eine nahezu ideale trigonale Bipyramide vor, in der lediglich der von den beiden Benzoxaphosphol-Systemen eingeschlossene äquatoriale Winkel auf 133° aufgeweitet ist. Alle übrigen Winkelverhältnisse entsprechen weitgehend den Erwartungen. Es sei noch bemerkt, daß auch auf Grund einfacher thermodynamischer Überlegungen eine energetische Bevorzugung des Strukturtyps **30** gegenüber **29** zu erwarten war, da in **29**, mit einem starren dreizähligen Ligandensystem, eine weniger effiziente Aufteilung der notwendigerweise auftretenden Ringspannungen erfolgen sollte als in **30**, das flexiblere zweizählige Ligandensysteme enthält. Dementsprechend konnte auch bei höheren Temperaturen keine Umwandlung oder auch nur ein Gleichgewicht  $\text{30} \rightleftharpoons \text{29}$  beobachtet werden.

Da die <sup>31</sup>P-Resonanzen sowohl der das Oxaphospholobenzoxaphosphol-System enthaltenden Phosphorane **1a–d**, **22** und **27** als auch des spirocyclischen Phosphorans **30** in einem normalerweise nicht für pentakoordinierten Phosphor charakteristischen Bereich lagen<sup>1a, c, 32, 37, 38)</sup>, suchten wir hier durch weitere Modellsubstanzen mehr Klarheit zu erlangen. Dazu sahen wir die Verbindungen **32–34** vor, zumal kürzlich für ein dem Strukturtyp **30** entsprechendes spirocyclisches „Acylal“ **31** ein  $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von +60.8 gefunden worden ist<sup>45)</sup>.



Zur Synthese von **32** wurde 2,6-Dimethylphenyllithium mit Chlordiphenylphosphin zu (2,6-Dimethylphenyl)diphenylphosphin (**35**) umgesetzt, das sich glatt zum entsprechenden (dicarboxylischen) Phosphinoxid **36** oxidieren ließ. Im Gegensatz zur spontanen Bildung des Spirophosphorans **31** aus einer analogen Vorstufe<sup>45)</sup> wird **36** erst beim Kochen in Eisessig oder thermisch zum Phosphoran **32** cyclisiert. Auch hierin spiegeln sich die offensichtlich höheren Ringspannungen von **32** gegenüber **31** wider.



<sup>43)</sup> Siehe z. B. R. E. Sievers, Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents, Academic Press, New York 1973. Zur praktischen Anwendung: L. Pohl, Kontakte (Merck) 1/1972, S. 17.

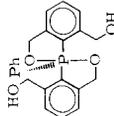
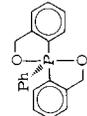
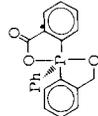
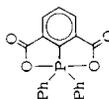
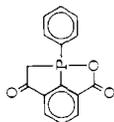
<sup>44)</sup> D. Hellwinkel, W. Krapp, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 948 (1976).

<sup>45)</sup> Y. Seqall, I. Granoth, A. Kalir und E. D. Bergmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 399.

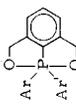
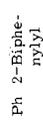
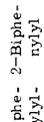
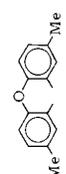


Tab. 2. Physikalische Daten der Phosphorane 1a - d, 22, 27, 30 - 34

Schmp. [°C]	$\delta^{31}\text{P}^{\text{a}}$	$\delta^1\text{H}^{\text{a}}$ (rel. Int.)		Kopplungen [Hz]			IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] P-O (P=O) gerüst- spezif.
		aromatisch	benzylichsch	$J_{\text{AB}}$	${}^3J_{\text{HAP}}$	${}^3J_{\text{HAP}}$	
<b>31</b> <sup>4,5)</sup> 225	+60.8						
<b>32</b> 235	+46.1 (+51.5) <sup>b)</sup>	8.55 - 7.40					1112/1095 (1740)
<b>34</b> 206	+38.4	7.90 - 7.18 (10) 8.40(2) (8.2 (1)	5.27 (1) 5.14 (1)	14.5	3.19	4.81	1075/1055 (1720)
<b>33</b> 121 - 122	+36.6	7.57 - 7.07 (9) 8.38 (2) 7.62 (2)	5.05 (2) 4.85 (2)	13.78	1.89	6.40	1080/1067
<b>30</b> 201	+26.7	7.6 - 7.2 (11)	5.1 - 4.3 (10) (incl. 2H-O)				1065/1045



Tab. 2. Physikalische Daten der Phosphorane **1a** – **d**, **22**, **27**, **30** – **33**

	Schmp. [°C]	$\delta^1\text{H}^a$ (rel. Int.)		Kopplungen [Hz]		IR-Banden P–O (P=O)	IR-Banden gerüst- spezif.
		$\delta^{31}\text{P}^a$	aromatisch	benzylisch	$J_{\text{AB}}$		
	<b>1a</b> 131.4	+22.9 (+23.1) <sup>b</sup>	7.64–7.13 (9) 7.83 (4)	5.02 (4)		1045/1025	1635/1135
Ar = Ph Ar' = Ph							
	<b>1b</b> 127–128	+22.6	8.17–6.85 (12)	5.08 (4)		1040/1023	1635/1140
Ph 3-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>							
	<b>1d</b> 211–212	+19.4	7.50–6.72 (15) 8.07 (2)	4.72 (2)	4.63 (2)	1042/1020	1635/1142
Ph 2-Biphenyl							
	<b>1c</b> 226–227	+14.5	7.53–6.65 (19) 7.78 (2)	3.94 (4)		1047/1024	1637/1143
2-Biphenyl 2-Biphenyl							
	<b>22</b> 205–207	+4.4	8.1–6.9 (11)	4.77 (4)		1005/996	1637/1143
Biphenyl							
	<b>27</b> 226–228	+32.6	7.9–7.1 (7) 6.85 (2)	4.88 (4)		1038/1015	1635/1135
4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>							

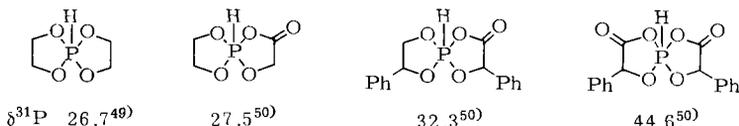
a) Solvens CHCl<sub>3</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub>.b) Solvens C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.c) <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> ≈ 0.5 Hz.

Bei der Umsetzung des Phosphins **38** mit halbkonzentrierter Salzsäure konnte auch das freie Aldehydgruppen tragende Phosphin **43** gewonnen werden. Dieses war vor allem deshalb von Interesse, weil hier die Möglichkeit einer intramolekularen Reaktion des Phosphors als Dipolarophil mit den beiden Aldehydgruppen gegeben war<sup>46)</sup>, die zu einem vom Typ her neuartigen, inhärent tetragonal-pyramidalen Phosphoran **44** hätte führen können. Leider ergaben sich keine Anzeichen für eine solche Isomerisierung.

Es ist noch zu bemerken, daß Phosphin **43**, wie auch (2-Acetylphenyl)diphenylphosphin<sup>47)</sup> kräftig gelb gefärbt ist ( $\lambda_{\max} = 362 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon = 3.1$ ), obwohl doch hier kaum mit einem +M-Effekt des Phosphors gerechnet werden kann<sup>48)</sup>.

Die wichtigsten physikalischen Daten der in dieser Arbeit dargestellten Phosphorane seien nun anhand der Tab. 2 vergleichend diskutiert.

Bei den <sup>31</sup>P-Resonanzen fällt auf, daß die spirocyclischen Phosphorane mit zwei Benzoxaphosphol-Systemen stärkeren Abschirmungen unterliegen als die vergleichbaren Phosphorane mit Oxaphospholobenzoxaphosphol-Gerüst. Weiterhin ist bemerkenswert, daß der Phosphor in den acylalischen Phosphoranen **31**, **32** und **34** stärker abgeschirmt ist als in den acetalischen Analoga **33**, **1a** – **d**. Ähnliche Abstufungen der <sup>31</sup>P-Resonanzen sind auch von anderen Phosphorantypen bekannt. Z. B.:



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet man für die spirocyclischen Phosphorane **33** und **34** zwei stark abgeschirmte Multipletts um  $\delta = 8.4$ . Hierfür kommen die dem Phosphor benachbarten Wasserstoffe der Benzoxaphosphol-Systeme in Frage, die in direkter sterischer Wechselwirkung mit den axialen Sauerstoffen stehen. Bezeichnenderweise findet man bei **30** kein Signal an dieser Stelle.

Bei der Analyse der Methylensignale, die ein ABX-Kopplungsmuster aufweisen (bei **1d**, **33** und **34**) erhält man zwei Lösungen, von denen wir diejenige, die nur positive Kopplungen liefert, für die richtige halten<sup>51)</sup>. Es ist nämlich abgeleitet worden, daß <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-Kopplungen über eine ungerade Zahl von Bindungen stets positiv sind<sup>52)</sup>; auch experimentell sind bislang keine negativen Werte für derartige Kopplungen gefunden worden<sup>53)</sup>. Außerdem entsprechen die Mittelwerte der so zugeordneten H<sub>A</sub>X- und H<sub>B</sub>X-Kopplungen

<sup>46)</sup> G. H. Birum und C. N. Matthews, J. Org. Chem. **32**, 3554 (1967); vgl. auch F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, ebenda **33**, 3787 (1968); F. Ramirez, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 2443; **1970**, 3497.

<sup>47)</sup> G. P. Schiemenz und H. Kaack, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1494.

<sup>48)</sup> W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 898 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 836 (1972); G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **86**, 316 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 351 (1974).

<sup>49)</sup> R. Burgada, D. Houalla und R. Wolf, C. R. Acad. Sci. **264**, 356 (1967).

<sup>50)</sup> M. Koenig, A. Munoz und R. Wolf, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 4185.

<sup>51)</sup> Eine experimentelle Unterscheidung wäre im Prinzip über den X-Teil des Spektrums möglich. Dieser ist aber wegen der zahlreichen Fernkopplungen mit den vorhandenen unterschiedlichen Protonentypen außerordentlich komplex.

<sup>52)</sup> S. Koide und E. Duval, J. Chem. Phys. **41**, 315 (1964).

<sup>53)</sup> B. I. Ionin und T. N. Timofeeva, Russ. Chem. Rev. **41**, 395, 397 (1972).

in etwa den Kopplungskonstanten, die man für die Methylensignale der übrigen Phosphorane mit  $A_2X$ -Aufspaltung ermittelt hat.

In den IR-Spektren aller hier beschriebenen Phosphorane findet man im Bereich der  $P-O-C$ -Schwingungen (Literaturangaben  $905-1060\text{ cm}^{-1}$ <sup>24)</sup> eine sehr intensive Doppelbande, die jedoch bei dem diacylalischen Phosphoran **32** (offensichtlich) nach merklich größeren Wellenzahlen verschoben ist ( $1095/1112\text{ cm}^{-1}$ ). Da in unseren Verbindungen jeweils zwei  $P-O-C$ -Gruppierungen mehr oder weniger kollinear angeordnet sind, deuten wir die beobachtete Dublettstruktur der entsprechenden IR-Bande versuchsweise auf der Basis einer symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungsfrequenz. Von diagnostischem Interesse sind zwei mittelstarke Banden um  $1140$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$ , die bei allen Phosphoranen mit (acetalischem) Oxaphospholobenzoxaphosphol-Gerüst (**1a-d**, **22**, **27**), nicht jedoch bei den spirocyclischen Analoga **30**, **31**, **33**, **34** anzutreffen sind. Die erste dieser offensichtlich gerüstspezifischen Banden könnte auf eine  $CH$ -Deformationsschwingung der  $-CH_2-O-P$ -Gruppierung zurückzuführen sein, für die in der Literatur der Bereich  $1105-1170\text{ cm}^{-1}$  angegeben wird<sup>54)</sup>.

Auch für die massenspektrometrischen Fragmentierungen der neuen Phosphorane lassen sich einige gerüstspezifische Charakteristika finden. So sind die acylalischen Phosphorane **32**, **34**, **31** durch intensive  $(M - CO_2)^+$ - bzw.  $(M - CO_2 - H)^+$ -Fragmente ausgezeichnet, während bei den acetalischen Analoga **1a**, **22**, **27**, **33**  $(M - H)^+$ -Fragmente sowie einfach und doppelt geladene Molekül-Ionen im Vordergrund stehen. Ein typisches Fragment, das nur bei den spirocyclischen Phosphoranen **30**, **33** (und **34**) in Erscheinung tritt, läßt sich durch Spiro-phosphonium-Kationen der Art **42** beschreiben.

Für die Förderung dieser Untersuchungen sind wir der *NATO* (Research Grant No. 520), dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rh., zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien wurden in einem Schlenk-Rohr oder Dreihalskolben unter Reinststickstoff durchgeführt. Etherische Solventien wurden vor Gebrauch stets frisch über Lithiumalanat destilliert. *n*-Butyllithium: ungefähr 15proz. Hexan-Lösung, Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main. *Dünnschichtchromatographie*: Kieselgel GF<sub>254</sub>, Merck, Darmstadt; UV-Bestrahlung oder Anfärben mit Iod. *Säulenchromatographie*: Aluminiumoxid neutral bzw. Kieselgel 0.05-0.2, Macherey & Nagel, Düren. *Schmelz- und Zersetzungspunkte*: Gerät nach Dr. Tottoli, W. Büchi, Flawil/Schweiz, nicht korrigiert. Über  $250^\circ\text{C}$ : elektrisch beheizter Aluminiumblock, Bock, Frankfurt/Main. *Elementaranalysen*: Mikroanalytisches Labor der Universität Heidelberg und Analytisches Labor Ilse Beetz, Kronach. *Infrarotspektren*: KBr, Perkin-Elmer 221 und Beckman 4240. *Raman-Spektren*: Coderg-Spektrometer PH 1. Erregerlicht: Ne-Linie  $6328\text{ \AA}$  eines He-Ne-Lasers (OIP Gent) mit  $125\text{ mW}$  Ausgangsleistung. *UV-Spektren*: Beckman DK. <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60, EM-360, und Bruker HFX-90 (Standard TMS). <sup>13</sup>C-NMR: Bruker HFX-90 und Varian CFT-20 (Standard TMS). <sup>31</sup>P-NMR: Bruker HFX-90, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure. *Massenspektren*: Varian-MAT-CH<sub>4</sub> und Dupont 21/110B.

Abkürzungen: DHP = 2,3-Dihydro-4H-pyran, PE = Petrolether, THP = Tetrahydro-2-pyranyl.

*2-Brom-1,3-bis(methoxymethyl)benzol* (**2a**): Aus  $70\text{ g}$  ( $0.2\text{ mol}$ ) 2-Brom-1,3-bis(brommethyl)benzol<sup>11)</sup> erhielt man mit  $32\text{ g}$  ( $0.59\text{ mol}$ ) Natriummethylat in  $250\text{ ml}$  wasserfreiem Methanol

<sup>54)</sup> Lit. <sup>24)</sup>, S. 54.

unter Zugabe von wenig Kaliumiodid nach 15 h Rückflußkochen 37 g (75%) **2a**. Sdp. 98–101°C/0.1 Torr, Schmp. 27.5–30°C.

IR: C–O–CH<sub>3</sub> 2825 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.3 (3H, m), 4.45 (4H, d, <sup>4</sup>J<sub>HCCCH</sub> = 0.6 Hz), 3.4 (6H, s).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub> (245.1) Ber. C 49.00 H 5.35 Br 32.60 Gef. C 49.28 H 5.56 Br 32.46

[2,6-Bis(methoxymethyl)phenyl]diphenylphosphin (**4a**): Zu 100 ml der etherischen Lösung von 16 g (65 mmol) **2a** wurden 65 mmol Butyllithium in 35 ml Petrolether gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. tropfte man 11.45 g (52 mmol) Chlordiphenylphosphin in 30 ml Ether zu, wonach unter Orangefärbung bald eine Salzabscheidung zu beobachten war. Nach 20 h wurde hydrolysiert. Der Abdampfrückstand der etherischen Phase wurde mit Ethanol aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und bis zur beginnenden Trübung eingeeignet. Nur durch vielfach wiederholtes Abkühlen in Methanol/Trockeneis und Wiederauftauen bei ständigem Reiben war die hartnäckige Kristallisationsverzögerung zu überwinden. Ausb. 11.1 g (62%), Schmp. 61–62°C.

IR: C–O–CH<sub>3</sub> 2820 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.5–7.2 (13H, m), 4.25 (4H, d, <sup>4</sup>J<sub>HCCCP</sub> = 1.2 Hz), 3.05 (6H, s).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>P (350.4) Ber. C 75.41 H 6.62 P 8.84 Gef. C 75.25 H 6.70 P 8.86

[2,6-Bis(tetrahydro-2-pyranlyloxymethyl)phenyl]diphenylphosphin (**4b**): Zu 25 mmol in 60 ml Ether suspendiertem **3b** (aus 9.63 g **2b** und 14 ml Butyllithiumlösung) gab man während 20 min 5.08 g (23 mmol) Chlordiphenylphosphin in 15 ml Ether. Die rötliche Färbung verschwand (nach Rühren über Nacht) bei der Hydrolyse augenblicklich. Nach Zugabe von Benzol, Phasentrennung und Eindampfen der organischen Phase erhielt man aus Aceton 9.75 g (79%) **4b**, Schmp. 117–119°C. – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = +17.8, +17.9 (≈1:1).

C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>P (490.6) Ber. C 73.45 H 7.19 P 6.31 Gef. C 73.61 H 6.98 P 6.33

8,8-Dihydro-8,8-diphenyl-2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol (**1a**)

a) Aus **4b**: 3.43 g (7 mmol) Phosphin **4b** wurden in 60 ml Ethanol in der Siedehitze gelöst, die Lösung wurde mit 2.5 g Magnesiumsulfat versetzt und 15 h unter Rückfluß gerührt. Nach Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure hielt man weitere 6 h am Sieden und kochte nach Zusatz von 0.5 ml konz. Salzsäure zusätzliche 15 h. Nach Abkühlen wurden 3 g Kaliumcarbonat zugefügt, worauf man 30 min rührte und dann absaugte. Das auf etwa 10 ml eingeeigte Filtrat wurde mit etwas Wasser versetzt. Kristallabscheidung trat jedoch erst nach Umgießen in ein angerautes Becherglas ein. Ausb. 0.70 g (31%), Schmp. 130°C. Aus Methanol charakteristische, derbe Nadeln, Schmp. 131.4°C.

IR: P–O–CH<sub>2</sub> 1045, 1025, gerüstspez. Banden 1635, 1320, 1135 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol): nm/lg ε = 203/4.70, 220/4.42 (sh), 253/2.93 (sh), 258/3.13 (sh), 266/3.27, 272/3.19, 275/3.23. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.0–7.13 (13H, m), 5.02 (4H, dd, <sup>3</sup>J<sub>HCCP</sub> = 2.8, <sup>4</sup>J<sub>HCCCH</sub> = 0.6 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = +22.9 (auf CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Zusatz –8.7), +25.9 (CCl<sub>4</sub>), +26.4 (DMF), +23.1 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.8 (Methylen-C-Atome).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P (320.3) Ber. C 74.99 H 5.35 P 9.67 Gef. C 74.89 H 5.41 P 9.56

b) Aus **4b** mit 2 mol Brom: 3.43 g (7 mmol) **4b** wurden in 70 ml Methylenchlorid mit 2.4 g (15 mmol) Brom in 35 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 15 min gab man zur rötlichen Lösung 7.5 g NaOH in 140 ml Ethanol/Wasser (1:1), dampfte zur Trockene ab, nahm mit Wasser auf und saugte ab. Aus Aceton 1.7 g (76%) **1a**, Schmp. 125–129°C, aus Aceton/PE (60–70°C) Schmp. 130–131°C (IR-Vergleich).

In einer Wiederholung erhielt man aus 7.85 g (16 mmol) **4b** 3.95 g (77%) **1a**, Schmp. 129–130°C.

c) Aus **4b** mit 1 mol Brom: 7.85 g (16 mmol) **4b** wurden wie oben mit 2.56 g (16 mmol) Brom in 100 ml Methylenchlorid umgesetzt. Die weingelbe Lösung lieferte bei der Aufarbeitung 1.36 g (27%) **1a**, Schmp. 128–130°C. Aus der methanol. Mutterlauge konnten 1.9 g kristallines **6** (siehe

weiter unten) vom Schmp. 150–160°C, nach nochmaligem Umkristallisieren 180–181°C, isoliert werden (IR-Vergleich). – IR: OH 3500–3100; P=O 1150 cm<sup>-1</sup>.

d) *Aus 6*: 1.85 g (5.47 mmol) **6** vom Schmp. 170°C löste man in 50 ml siedendem Ethanol und fügte 2 g Magnesiumsulfat sowie 1 ml konz. Salzsäure zu. Nach 5 h Sieden erbrachte fraktionierte Kristallisation (die Fraktionen waren durch ihren unterschiedlichen Habitus leicht voneinander zu unterscheiden): 0.40 g (23%) **1a**, Schmp. 130–131°C (IR-Vergleich), 0.70 g (38%) **6**, Schmp. 170–180°C (IR-Vergleich).

e) *Aus 6 (thermisch)*: 0.61 g (1.8 mmol) **6** vom Zers.-P. 180–182°C wurden im Schlenkrohr unter Stickstoff im Ölbad 10 min auf 200°C erhitzt. Das hierbei im oberen Teil des Gefäßes kondensierte Wasser wurde unter Vak. mit fächernder Flamme vertrieben. 0.562 g (98%) **1a** verblieben als Thermolysat, Schmp. 127–129°C (Mischprobe, IR-Vergleich). Aus Methanol Schmp. 129 bis 130°C. Der eingetretene Gewichtsverlust wurde – größenordnungsmäßig richtig – zu 0.0415 g (entsprechend 2.3 mmol H<sub>2</sub>O) ermittelt.

f) *Aus 5*: 0.49 g (0.97 mmol) **5** kochte man in 50 ml Ethanol unter Zusatz von 4 Tropfen konz. Salzsäure und einer Spatelspitze Magnesiumsulfat 3 h unter Rückfluß. Nach Behandlung mit Kaliumcarbonat erhielt man aus Methanol 0.16 g (50%) **1a** vom Schmp. 130°C (IR-Vergleich).

[2,6-Bis(tetrahydro-2-pyranoyloxymethyl)phenyl]diphenylphosphinoxid (**5**): 1.7 g (3.5 mmol) Phosphin **4b** wurden in 60 ml Ethanol mit 0.5 ml Hydroperoxid (30proz.) 30 min bei 40°C gehalten, worauf man kurz aufkochte und abdampfte. Aus Aceton fiel eine nicht kristallisierbare, seidig glänzende, amorphe Masse, die durch Dekantieren vom überstehenden Lösungsmittel getrennt wurde. Es wurde noch dreimal mit Ether aufgenommen und wieder abgedunstet. Ausb. 1.1 g (62%). – IR: P=O 1185 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>P (506.6) Ber. C 71.13 H 6.96 P 6.11 Gef. C 70.12 H 6.94 P 6.55

[2,6-Bis(hydroxymethyl)phenyl]diphenylphosphinoxid (**6**) [Chemical-Abstracts-Name: 2-(Diphenylphosphinyl)-1,3-benzoldimethanol]: 3.43 g (7 mmol) **4b** wurden in 230 ml Ethanol mit 1 ml Hydroperoxid (30proz.) 30 min bei 50°C gehalten und dann 1 h mit 10 Tropfen konz. Salzsäure gekocht. Nach Aufarbeitung Ausb. 2.0 g (84%), Schmp. 152–155°C. Viermal aus Methanol/Aceton: Schmp. 187°C (Zers.) (abhängig von Aufheizgeschwindigkeit).

IR: OH 3500–3100, P=O 1150 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol): nm/lg ε = 204/4.73, 223/4.40 (sh), 253/2.93 (sh), 259/3.15 (sh), 267/3.30, 274/3.31, 281/3.00 (sh). – <sup>31</sup>P-NMR: (Pyridin): δ = –33.7.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P (338.3) Ber. C 71.00 H 5.66 P 9.15 Gef. C 71.07 H 5.64 P 9.21

Rückumwandlung von **1a** zu **6**: 0.86 g (2.7 mmol) **1a** wurden in 40 ml Ethanol/Wasser (2:1) unter Zusatz von 0.5 ml konz. Salzsäure 4 h gekocht. Den Abdampfrückstand nahm man mit Wasser auf und saugte ab. Aus Methanol 0.29 g **6**, Schmp. 172–174°C (IR-Vergleich), aus der Mutterlauge weitere 0.45 g vom Schmp. 147–149°C (IR-Vergleich). Gesamtausb. 0.74 g (81%).

[2,6-Bis(tetrahydro-2-pyranoyloxymethyl)phenyl]diphenylphosphinsulfid (**11**): 3.43 g (7 mmol) Phosphin **4b** wurden mit 0.22 g (6.9 mmol) kristallinem Schwefel in 100 ml Benzol 9 h unter Stickstoff gekocht. Nach einer Aktivkohlebehandlung filtrierte man, dampfte ein, nahm den DC-reinen Rückstand in Ether auf und ließ abdunsten. Nach wiederholtem Lösen und Verjagen von Ether (zuletzt in der Trockenpistole bei 75°C) verblieb ein amorphes, leicht bräunlich gefärbtes Glas.

C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>PS (522.6) Ber. C 68.94 H 6.75 P 5.93 S 6.13

Gef. C 68.59 H 6.67 P 6.10 S 6.34

[2,6-Bis(hydroxymethyl)phenyl]diphenylphosphinsulfid (**12**): 4.9 g (10 mmol) Phosphin **4b** wurden in 100 ml Benzol mit 0.96 g (30 mmol) Schwefel 8 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Abdampfen verbliebene Rückstand wurde mit trockenem Ethanol aufgenommen und nach Einleiten von wenig HCl-Gas 3 h gekocht. Nach Abfiltrieren von Schwefel dampfte man wieder ab. Der in Benzol unlösliche, in Methanol leicht lösliche Rückstand (≈ 3 g) wurde über 150 g Kieselgel mit

Methylenchlorid/Essigester (1:1) unter Entnahme von 100-ml-Fractionen chromatographiert. Die ersten 500 ml Eluat verwarf man, aus den folgenden 800 ml schieden sich nach Abdunsten grobe, farblose Kristalle ab. Aus Aceton 0.25 g (7%) **12**, Schmp. 167–169°C (Zers.).

IR: OH 3500–3100  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = -36.3$ ,  $+ \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} - 36.6$ , nach 50 h  $-61.6$ . – MS: kein Molekülpeak;  $m/e$  (%) = 336 (6.5), 320 (19.9), 319 (24.0), 291 (8.6), 183 (9.8), 165 (100), 152 (29.0).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PS}$  (354.4) Ber. C 67.78 H 5.40 P 8.74 S 9.05  
Gef. C 67.83 H 5.48 P 8.72 S 9.18

*Saure Alkoholyse von 11*: In einem Ansatz wie zur Darstellung von **11** wurde das Lösungsmittel Benzol gegen 200 ml Ethanol ausgetauscht. Nach Zusatz einer Spatelspitze Magnesiumsulfat und 6 Tropfen konz. Salzsäure kochte man 3 h unter Rückfluß und beobachtete intensive Schwefelwasserstoffentwicklung (Bleiacetatpapier). Die filtrierte Lösung dampfte man ein, nahm mit Benzol auf, trocknete mit Natriumsulfat und brachte das Gelöste durch Zugabe von Methanol zur Kristallisation. Ausb. 0.60 g (27%) **1a**, Schmp. 130°C (IR-Vergleich).

*Thermolyse von 12*: 0.125 g **12** wurden 10 min bei 170–180°C thermolysiert, wobei im oberen Teil des Schlenkrohres Kondensat festzustellen war. Da sich in der Probe DC-chromatographisch noch Ausgangsprodukt nachweisen ließ, erhitze man weitere 10 min auf 190°C. Das nunmehr DC-reine Material ( $R_F$ -Vergleich mit **1a**) entsprach auch insbesondere NMR-spektroskopisch authentischem **1a** (IR-Vergleich).

#### Zum Hochtemperaturverhalten von **1a**

Etwa 0.1 g **1a** vom Schmp. 130–131°C wurden im Ölbad unter Stickstoff auf 200°C erhitzt. Nach 5 bis 350 min war der Schmp. kaum verändert. Nach 350 min war **1a** rückstandslos destilliert (DC, IR-Vergleich, Schmp. 127–128.5°C).

Nach Sublimation bei 125°C/0.1 Torr: Schmp. 127–129.5°C, IR-Vergleich (extreme elektrostatische Aufladung machte ein Umfüllen nahezu unmöglich).

Nach 5 min bei 250°C: Schmp. 125–128°C.

Nach 30 min bei 250°C:  $^1\text{H-NMR}$  zeigte merklichen Zerfall.

Nach 5 und 30 min bei 300°C:  $^1\text{H-NMR}$ : die Flächenauswertung des Signals bei  $\delta = 5$  läßt auf eine exponentiell verlaufende Zersetzungskinetik mit einer Halbwertszeit von etwa 11 min schließen.

*8,8-Dihydro-8-(3-methoxyphenyl)-8-phenyl-2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol (**1b**)*: 24.2 mmol Chlor(3-methoxyphenyl)phenylphosphin<sup>55)</sup> wurden mit 1 Äquiv. **3b** wie für **4b** beschrieben und dann weiter mit Brom umgesetzt. Das dunkle Produkt der Bromoxidation blieb auch nach Ersetzen des Methylenchlorids durch Methanol lange ölig. Erst nach intensivem Anreiben unter Kühlung trat plötzlich Kristallisation ein. Ausb. 5.2 g (61%), Schmp. 126°C (aus Methanol, 127–128°C).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = +22.6$ . – MS:  $m/e$  (%)  $\text{M}^+$  350 (95);  $(\text{M} - \text{H})^+$  349 (100);  $(\text{M} - \text{H} - \text{CO})^+$  321 (34);  $(\text{M} - \text{H} - \text{CO} - \text{H}_2)^+$  319 (12).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (350.4) Ber. C 71.99 H 5.47 P 8.84 Gef. C 71.93 H 5.41 P 8.93

*8-(2-Biphenyl)-8,8-dihydro-8-phenyl-2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol (**1d**)*: 15 mmol Dichlorphenylphosphin in 70 ml Ether wurden bei  $-80^\circ\text{C}$  nacheinander mit je 1 Äquiv. 2-Lithiobiphenyl und **3b** (in 60 ml Ether) zum nicht isolierten unsymmetrischen Triarylphosphin umgesetzt, das dann wie vorstehend beschrieben mit Brom oxidiert wurde. Nach

<sup>55)</sup> M. Fild und R. Schmutzler in: Organophosphorus Compounds, Bd. 4, S. 75, Herausgeb. G. M. Kosolapoff und L. Maier, J. Wiley & Sons, New York 1972.

Entfernen des Solvens erhielt man aus 20 ml Methanol durch Anreiben 0.5 g (8%) **1d** vom Schmp. 211 °C. Nochmals aus 90 ml Methanol: Schmp. 211–212 °C. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +19.4$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$  (396.4) Ber. C 78.78 H 5.34 P 7.81 Gef. C 78.55 H 5.44 P 7.87

Systeme mit zweizähligen diäquatorialen Liganden

5-Chlor-5H-dibenzophosphol (**19**)<sup>35, 56</sup>: 12.4 g (57.4 mmol) 5-Hydroxy-5H-dibenzophosphol-5-oxid<sup>57</sup>) und 23.9 g (114.8 mmol) Phosphorpentachlorid wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einem 50-ml-Kolben vermischt und nach Abklingen der exothermen Reaktion auf 200 °C erhitzt, bis kein Phosphoroxychlorid mehr abdestillierte. Ausb. an  $\text{POCl}_3$ , Sdp. 105 °C, 16.2 g (92%). Nach Zufügen von 1.8 g (58 mmol) zuvor mit NaOH, Methanol und Ether gewaschenem und getrocknetem rotem Phosphor erhitzte man allmählich bis auf 180 °C, wobei 3.2 g (61%) Phosphortrichlorid vom Sdp. 75 °C überdestillierten. Der verbliebene Rückstand wurde geschmolzen und unter Stickstoff in einen 25-ml-Spitzkolben übergeführt. Durch Destillation im „Klebevak.“ (Badtemp. bis 180 °C) wurden zwischen 140 und 155 °C in einem gekühlten Säbelaufsatz 10.6 g (84%) **19** erhalten.

2,2'-Biphenylylen[2,6-bis(tetrahydro-2-pyraniloxyethyl)phenyl]phosphin (**20**): (C. A.-Name: 5-[2,6-Bis(tetrahydro-2-pyraniloxyethyl)phenyl]-5H-dibenzophosphol): 13.1 g (34 mmol) **2b** wurden in 100 ml Ether lithiiert und mit 6.8 g (31.1 mmol) Chlorphosphin **19** in 60 ml Ether 15 min erwärmt. Nach Hydrolyse lieferte die organische Phase aus Methanol ein zwar DC-reines, aber nicht kristallisierendes Produkt, das in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen wurde.

40 ml dieser Lösung ( $\approx 6.2$  mmol **20**) wurden mit 2.6 g (18 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 30 h tauschte man das Lösungsmittel gegen wenig Methanol aus und fügte eine filtrierte Lösung von 2.4 g (7 mmol) Kalignost hinzu. Auch das hierbei gebildete Tetraphenylborat des Methylphosphoniumsalzes von **20** war aus Ethanol nicht zu kristallisieren. Durch wiederholtes Aufnehmen in frischem Ethanol und Abkühlen in einem Kältebad von  $\approx -50$  °C wurden 2.6 g (51%) amorphes Produkt erhalten.

$\text{C}_{55}\text{H}_{56}\text{BO}_4\text{P}$  (822.8) Ber. C 80.28 H 6.86 P 3.76 Gef. C 79.77 H 6.76 P 3.86

2,2'-Biphenylylen[2,6-bis(hydroxyethyl)phenyl]phosphinoxid (**21**): 45 ml der obigen Methylenchloridlösung von **20** ( $\approx 7$  mmol) wurden mit 2.24 g (14 mmol) Brom in 35 ml Methylenchlorid tropfenweise versetzt. Nach 15 min Rühren goß man unter kräftigem Turbinieren in eine Lösung von 7.5 g NaOH in 140 ml Ethanol/Wasser (1:1) und brachte im Wasserstrahlpumpenvak. zur Trockene. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und abgesaugt. Das in Methanol gut lösliche Produkt lieferte durch Abdunsten büschelige Nadeln (1.9 g, 81%) vom Schmp. 201 °C (Zers.). Dreimal aus Aceton: Schmp. 212–213 °C. Das Präparat schmilzt unter Gasentwicklung ohne sich zu verfärben wie **6**.

IR:  $\text{P}=\text{O}$  1171 und 1164  $\text{cm}^{-1}$ <sup>58</sup>). – UV (Ethanol):  $\text{nm}/\text{lg } \epsilon = 203/4.70, 233/4.55$  (sh), 238/4.65, 245/4.63, 274/3.78 (sh), 283/3.83, 294/3.61, 328/3.21. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_5]$ Pyridin):  $\delta = 8.15 - 7.0$  (11 H, m), 5.6 (4 H, s). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_5]$ Pyridin):  $\delta = -34.6$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$  (336.3) Ber. C 71.42 H 5.09 P 9.21 Gef. C 71.33 H 5.02 P 9.06

8,8-(2,2'-Biphenylylen)-8,8-dihydro-2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol (**22**) (C. A.-Name: Spiro[5H-dibenzophosphol-5,8'-[2H,6H][1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol): Nachdem in einem Vorversuch festgestellt worden war, daß das in Methylenchlorid unlösliche **21** durch kurzzeitige Wärmebehandlung bei 230 °C in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -lösliche Verbindung übergeführt werden kann, wurden wenige Decigramm des Phosphinoxids in einer Sublimationsbirne im Ölpumpenvak. einer Temp. von 190–200 °C ausgesetzt. Bis auf einen mengenmäßig

<sup>56</sup>) Vgl. auch C. Stuebe, W. M. Le Suer und G. R. Norman, J. Am. Chem. Soc. 77, 3526 (1955).

<sup>57</sup>) L. D. Freedman, B. R. Ezzell, R. N. Jenkins und R. M. Harris, Phosphorus 4, 199 (1974).

<sup>58</sup>) Zur Verdoppelung der  $\text{P}=\text{O}$ -Bande siehe D. E. C. Corbridge, Top. Phosphorus Chem. 6, 235 (1969).

unbedeutenden braunen Rückstand hatte sich dabei **21** in ein farbloses Sublimat **22** vom Schmp. 205–207°C umgewandelt.

IR: P–O–CH<sub>2</sub> 1005 und 996, gerüstspezifische Banden 1637, 1311, 1143 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol): nm/lg ε = 209/4.76, 228/4.36 (sh), 237/4.22 (sh), 260/3.88 (sh), 274/4.07. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.1–6.9 (11H, m), 4.77 (4H, dd, <sup>3</sup>J<sub>HOP</sub> = 3.8, <sup>4</sup>J<sub>HCCCH</sub> = 0.4 Hz).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>P (318.3) Ber. C 75.47 H 4.75 P 9.73 Gef. C 75.27 H 4.56 P 9.75

2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (**23**)<sup>59)</sup>: 59.4 g (0.3 mol) Di-*p*-tolylether, 165 g (1.2 mol) Phosphortrichlorid und 51 g (0.38 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid (vorsichtig zugeben) rührte man 22 h unter Rückfluß, wobei intensiv blaugrüne Färbungen auftraten. Beim Gießen auf 1.5 kg zerstoßenes Eis erhielt man eine schmierige, basenunlösliche Masse, die abgesaugt, getrocknet und im Mörser zerstoßen wurde. Aus Benzol 52 g (71%) **23** vom Schmp. 160°C.

IR: PH 2380–2280, P=O 1185 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.6 (1H, d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 518 Hz), 7.6–7.0 (4H, m), 2.4 (6H, s), 7.85 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14 Hz).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>P (244.2) Ber. C 68.85 H 5.36 P 12.68 Gef. C 68.75 H 5.46 P 12.87

10-Hydroxy-2,8-dimethylphenoxaphosphin-10-oxid (**24**)<sup>59)</sup>: 38 g (0.156 mol) Phosphinigsäure **23** wurden in 150 ml Chloroform mit Brom in Chloroform bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde in verd. Natronlauge aufgenommen, die Lösung filtriert, mit verd. Salzsäure angesäuert, die Fällung abgesaugt und über KOH getrocknet. Ausb. 40.6 g (100%), Schmp. > 260°C.

10-Chlor-2,8-dimethylphenoxaphosphin (**25**)<sup>59)</sup>: 45.6 g (0.175 mol) **24** und 78 g (0.37 mol) Phosphorpentachlorid wurden gut vermischt und in einem 100-ml-Kolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke im Ölbad langsam erhitzt, wobei bei 200°C Phosphoroxychlorid vom Sdp. 105°C überzugehen begann. Ohne daß sich der Kolbeninhalt verflüssigt hatte, waren schließlich 45 g (84%) POCl<sub>3</sub> erhalten worden. Nach dem Abkühlen wurde die zusammengesinterte Masse im „Stickstoff-Sack“ zerkleinert, mit 6.63 g (0.22 mol) rotem Phosphor vermischt und wieder wie zuvor erhitzt, wobei bei 160°C Phosphortrichlorid abzudestillieren begann. Insgesamt wurden 16 g (100%) PCl<sub>3</sub> vom Sdp. 75°C aufgefangen. Nach zusätzlichem Erhitzen unter Vakuum auf 175°C brach man ab und bewahrte den Kolben bis zur Weiterverarbeitung im Exsikkator über KOH auf.

Die durch Auskochen des zusammengebackenen dunklen Kolbeninhalts mit trockenem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß erhaltene Lösung wurde unter Stickstoff durch eine Fritte gegeben, auf ca. 40 ml eingengt und im noch heißen Ölbad der Kristallisation überlassen. Nach langsamem Abkühlen über Nacht hatten sich große, gelbbraun gefärbte Kristalle abgeschieden, die von der überstehenden dunklen Lösung durch Dekantieren getrennt und mit trockenem Benzol rasch in eine Fritte übergeführt wurden. Ausb. 17.3 g (38%), nicht ganz reines Produkt, Schmp. 143 bis 144°C.

IR: P–Cl 580–390 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.1–7.0 (6H, m), 2.37 (6H, s).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClOP (262.7) Ber. C 64.02 H 4.60 Cl 13.50 P 11.79

Gef. C 62.25 H 4.42 Cl 13.17 P 10.92

2',8'-Dimethylspiro[2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol-8,10-phenoxaphosphin] (**27**): Zu 39.2 mmol **3b** (aus 15.1 g **2b** und 39.2 mmol Butyllithiumlösung) in 100 ml Ether wurden 8.8 g (33.5 mmol) Chlorphosphin **25** in 175 ml Ether getropft. Die braune Lösung wurde über Nacht magnetisch gerührt und sodann hydrolysiert. Den Rückstand der Etherphase löste man in 80 ml Methylenchlorid und gab tropfenweise 12 g (75 mmol) Brom in 30 ml Methylenchlorid zu. Nach Schütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung wurde eingedampft und mit Methanol versetzt, worauf sich nach kurzer Verzögerung ein farbloses Kristallisat (5 g) abschied. Chromatographieren der Mutterlauge an Kieselgel erbrachte weitere 1.7 g Produkt von hoher Reinheit. Totalausb. 6.7 g (55%), Schmp. 226–228°C.

<sup>59)</sup> Vgl. L. D. Freedman, G. O. Doak und J. R. Edmisten, J. Org. Chem. **26**, 284 (1961).

IR: P—O—CH<sub>2</sub> 1038, 1015, gerüstspez. Banden 1635 (1300), 1135 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.92–6.65 (9H, m), 4.88 (4H, dd, <sup>3</sup>J<sub>HCOF</sub> = 3.4), <sup>4</sup>J<sub>HCCC</sub> = 0.6 Hz), 2.23 (6H, s).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P (362.4) Ber. C 72.92 H 5.28 P 8.55 Gef. C 72.80 H 5.36 P 8.41

Zum Hochtemperaturverhalten vom **27**: Die Substanz bildet beim Erhitzen auf wenige Grad unterhalb ihres Schmelzpunktes bei 0.01 Torr im Bombenrohr innerhalb einiger Tage klare, kurzstengelige Kriställchen, so daß an eine Sublimationszucht von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse zu denken ist. Bei 250°C/0.1 Torr läßt sich eine kleine Menge **27** gut destillieren (IR-Vergleich). Erhitzen auf 250 oder 300°C unter Stickstoff führt nach wenigen min zu einer uneinheitlichen Zersetzung.

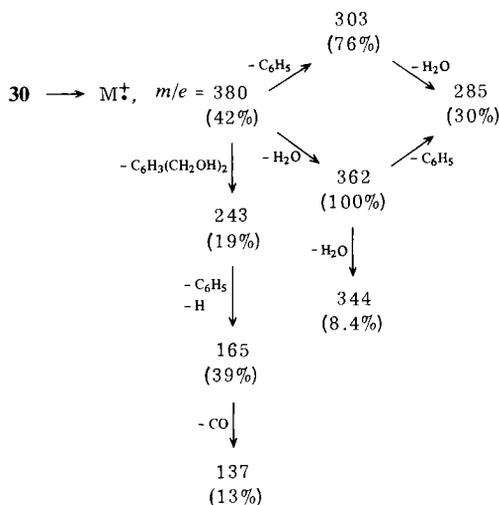
#### Spirocyclische Systeme

7,7'-Bis(hydroxymethyl)-1-phenyl-1,1'-spirobi[1H,3H-2,1-benzoxaphosphol] (**30**) (C. A.-Name: 1-Phenyl-1,1'-spirobi[1H,3H-2,1-benzoxaphosphol]-7,7'-dimethanol): 9.25 g (25 mmol) **2b** werden in 70 ml Ether mit 25 mmol Butyllithium in 12.5 ml Petrolether bei Raumtemp. lithiiert. Nach 3 h gibt man 2.24 g (12.5 mmol) Dichlorphenylphosphin in 15 ml Ether zu, läßt über Nacht rühren und hydrolysiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Etherphase bringt man zur Trockne, nimmt mit 100 ml Methylenchlorid auf und setzt tropfenweise eine Lösung von 4.2 g (26.3 mmol) Brom in 20 ml Methylenchlorid zu, wobei nach jeder Zugabe eine fast momentane Entfärbung beobachtet wird. Nach einigen min fällt ein farbloses kristallines Material aus, das in einer Fritte mit wenig Methylenchlorid gewaschen wird. Ausb. 2.44 g (51%), Schmp. 198–200°C. Aus Aceton Schmp. 201°C.

IR: OH 3500–3100, P—O—CH<sub>2</sub> 1065, 1045 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6–7.2 (11H, m), 5.1–4.3 (10H, m).

	0	Mol-% Eu(TFC) <sub>3</sub> 9.1	41.2
<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	+26.7	(+26.60/+26.68)	(+23.17/+23.63)
20-MHz- <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	66.09	68.93	(84.06/83.58)
(Methylenkohlenstoffe)	62.97	63.66	66.49

MS: Vorschlag für drei Hauptfragmentierungswege:



C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>P (380.4) Ber. C 69.47 H 5.56 P 8.14 Gef. C 69.47 H 5.50 P 8.22

2-(Diphenylphosphinyl)-1,3-benzoldicarbonsäure (**36**): 9.3 g (50 mmol) 2-Brom-*m*-xylole wurden in 60 ml Ether mit 50 mmol Butyllithium behandelt. Nach 3 h tropfte man 11.3 g (50 mmol) Chlor-diphenylphosphin in Ether zur Suspension des 2-Lithio-*m*-xylole, wobei sofort Orangefärbung auftrat. Nach Rühren über Nacht wurde hydrolysiert. Der nach Anlegen von Vakuum bei erhöhter Temp. verbliebene zähe Rückstand der organischen Phase wurde unter Methanol/Trockeneis-kühlung verfestigt und durch Dekantieren gereinigt. Nach Kaliumpermanganat-Oxidation in Wasser/Pyridin analog der Darstellung isomerer Phosphinoxiddicarbonsäuren<sup>60</sup>, Vertreiben des Pyridins mit Wasserdampf und Abtrennen des Mangandioxids wurde die wäßrige Phase mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und bis zur beginnenden Trübung eingengt. Nach Verdünnen mit etwas Wasser wurde auf pH 3 angesäuert. Die dabei ausgeschiedene flockige basenlösliche Masse bildete aus wäßr. Methanol farblose kurzstengelige Kristalle, die sich bei längerem Liegen am Licht grün-gelb verfärbten und identisch waren mit dem durch weiteres Ansäuern erhaltenen Produkt (IR-Vergleich). Bei 160–170 °C trat sprudelnd Zers. zu einer weißen bei 225 °C schmelzenden Masse ein. Totalausb. 9.8 g (52%).

IR: HO–H 3500–3300, C(O)O–H 3200–2200, C=O 1725, P=O 1148 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> 0%, *m/e* (%) (M – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 304 (90), (M – H<sub>2</sub>O – H – CO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 303 (100), 152 (18), 151 1/2 (3.5).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>P · ½ H<sub>2</sub>O (375.3) Ber. C 64.00 H 4.30 P 8.25 Gef. C 64.21 H 4.67 P 7.83

Bei einem analogen Ansatz wurden beim vorsichtigen Ansäuern in einer ersten Fraktion geringe Mengen einer aus Methanol/Wasser farblos kristallisierenden Substanz erhalten, die bei 240.5 °C scharf schmilzt, gut rekristallisiert und sich im DC weniger polar erweist als **36**. Die Analyse zeigt, daß es sich um die **36** entsprechende Monocarbonsäure handelt. – IR: C(O)O–H 3200 bis 2200, C=O 1720, P=O 1145 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P (336.3) Ber. C 71.42 H 5.09 P 9.21 Gef. C 71.57 H 5.02 P 9.34

8,8-Dihydro-8,8-diphenyl-2H,6H-[1,2]oxaphospholo[4,3,2-hi][2,1]benzoxaphosphol-2,6-dion(**32**)

a) Aus **36** durch Kochen in Eisessig: Durch 2½ h Erhitzen von **36** in Eisessig unter Rückfluß und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. gelang ein verlustloses Überführen in **32**, welches gut in Methylenchlorid löslich ist. Aus Methanol Schmp. 234 °C. Zweimal aus Essigester/Ethanol: Schmp. 235.5 °C.

IR: P=O 1740, P–O 1112/1095 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.55–7.40. – <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = +46.1 (+51.5 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (348.3) Ber. C 68.97 H 3.76 P 8.89 Gef. C 69.00 H 3.78 P 9.02

b) Aus **36** durch Thermolyse: Beim Erwärmen von **36** in einer Sublimationsbirne beginnt das Material – ohne zu schmelzen – ein Kondensat auszuschwitzen, das durch leichtes Öffnen des Gefäßes im Stickstoffstrom rasch abdunstet. Der Rückstand ist jetzt wiederum löslich in Methylenchlorid, DC- und IR-identisch mit dem zuvor erhaltenen **32**. Schmp. 226–227 °C. Aus Essigester/Ethanol (1:1) feine watteähnliche Kristalle vom Schmp. 235 °C. Sublimiert bei 180–200 °C Badtemp./0.3 Torr (stark elektrostatisch aufgeladen).

Versuch zur Darstellung von 2-Brombenzaldehyd-dimethylacetal (**37**) durch Methanolyse von 2-Brombenzylidendibromid: 46.2 g (0.27 mol) 2-Bromtoluol wurden ohne Lösungsmittel in der Hitze mit 2 Äquiv. Brom behandelt<sup>61</sup>. Nach Aufbewahren des Ansatzrückstandes im Exsikkator über KOH nahm man in Methanol p. a. auf, fügte 45 g Natriummethylat zu und erhitzte 20 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser wurde das Methanol abgedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid geschüttelt. Der DC-einheitliche Extrakt wurde über etwas Kaliumcarbonat bei 0.3 Torr fraktioniert, wobei 73 g (81.5%) unverändertes 2-Brombenzylidendibromid zwischen

<sup>60</sup> G. P. Schiemenz und H. U. Siebeneick, Chem. Ber. **102**, 1883 (1969).

<sup>61</sup> R. Adams und E. H. Vollweiler, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1737 (1918).

82 und 85 °C übergangen.  $d = 2.17 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$ ;  $n_D^{21} = 1.6447$ . Molrefraktion  $R \text{ (cm}^3\text{)}^{62}$  Ber. 54.08, Gef. 54.91.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$  (328.8) Ber. C 25.57 H 1.53 Br 72.90 Gef. C 25.62 H 1.78 Br 72.43

*Darstellung von 2-Brombenzaldehyd-dimethylacetal (37)*: 2-Nitropropan-Oxidation<sup>63</sup> von 2-Brombenzylbromid lieferte in 60proz. Ausb. 2-Brombenzaldehyd. In Analogie zur Darstellung von Benzaldehyd-diethylacetal<sup>64</sup> erhitzte man 114 g (0.62 mol) des Brombenzaldehyds in 50 ml Methanol p. a. mit 82 ml Orthoameisensäure-trimethylester (schon beim Mischen trat eine Erwärmung auf 40 °C ein) unter Zusatz von 1.5 g Ammoniumchlorid 30 min unter Rückfluß. Der vom Solvens befreite Ansatz wurde mit Ether/Kaliumcarbonatlösung aufgenommen. Destillation bei 3 Torr lieferte 127 g (89%) **37** vom Sdp. 97 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz):  $\delta = 7.8 - 6.9$  (4H, m), 5.6 (1H, s), 3.3 (6H, s,  $J_{\text{HC}} = 143 \text{ Hz}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_2$  (231.1) Ber. C 46.78 H 4.80 Br 34.58 Gef. C 45.97 H 4.72 Br 37.45

*Bis[2-(dimethoxymethyl)phenyl]phenylphosphin (38)*: Die Umsetzung von 50 mmol Dichlorphenylphosphin mit 100 mmol lithiiertem **37** lieferte aus Methanol 13 g (63%) **38**. Zweimal aus Methanol: gelbliche gut ausgebildete grobe Kristalle vom Schmp. 100–101 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (60-MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.9 - 6.9$  (13H, m), 6.0 (2H, d,  $J_{\text{HP}} = 5.4 \text{ Hz}$ ), 3.18 (6H, s), 3.1 (6H, s). — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +27.4$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$  (410.5) Ber. C 70.23 H 6.63 P 7.55 Gef. C 69.99 H 6.51 P 7.38

*Bis(2-formylphenyl)phenylphosphin (43)* (C.A.-Name: 2,2'-Phenylphosphinidendibenzaldehyd): 0.50 g (1.22 mmol) Phosphin **38** wurden in 60 ml halbkonz. Salzsäure bei 55–60 °C in Lösung gebracht. Nach 15 min wurde abgekühlt und die (farblose) wäbr. Phase mehrfach mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, bis frisch eingesetztes Lösungsmittel beim Schütteln keine gelbe Farbe mehr annahm. Die gesammelten Extrakte wurden mit Kaliumcarbonatlösung behandelt und getrocknet. Auf Zusatz von PE (60–70 °C) zur eingeeengten Lösung bildeten sich allmählich gelbe, rautenförmige Kristalle, die in charakteristischer Weise an der Gefäßwand haften. Ausb. 77 mg (20%), Schmp. 130 °C. (Versuche einer weiteren Reinigung durch Umkristallisation z. B. aus Benzol führten stets zum Oxid **39**).

IR: C(O)–H 2825, 2750, C=O 1695  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.5$  (2H, d,  $^4J_{\text{HP}} = 5.4 \text{ Hz}$ ), 8.0 (2H, m), 7.85–7.3 (9H, m), 7.0 (2H, m). — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +15.7$ . — UV<sup>65</sup> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): nm/lg  $\epsilon = 222/4.48$ , 246/4.37, 313/3.46 (sh), 362/3.06.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$  (318.3) Ber. C 75.47 H 4.75 P 9.73 Gef. C 74.84 H 4.75 P 9.54

*Bis(2-formylphenyl)phenylphosphinoxid (39)* (C.A.-Name: 2,2'-Phenylphosphinylidendibenzaldehyd): Die Umsetzung von 4.03 g (9.8 mmol) **38** mit 1 Äquiv. Brom in Methylenchlorid mit direkt nachfolgender Hydrolyse erbrachte 2.3 g (70%) **39** vom Schmp. 177–178 °C. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 178.5–179.5 °C.

IR: C(O)–H 2895, 2860, 2780, C=O 1700, P=O 1190  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.84$  (2H, s), 8.3 (2H, m), 8.0–7.2 (11H, m). Zusatz von 1 Tropfen Trifluoressigsäure bewirkt 0.2 ppm Hochfeldverschiebung des Signals des Aldehydprotons. — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -32.8$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$  (334.3) Ber. C 71.86 H 4.52 P 9.26 Gef. C 71.91 H 4.63 P 9.18

*1-Phenyl-1,1'-spirobif[1H,3H-2,1-benzoxaphosphol] (33)*: 1 g (3 mmol) **39** wurde in 125 ml Ethanol nach Zugabe von 30 mg Platin(IV)-oxid sowie 0.2 ml einer Lösung von 7 g Eisen(II)-sulfat in 50 ml Wasser 18 h in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt<sup>66</sup>. Eine DC-Kontrolle des Filtrats ließ auf

<sup>62</sup> A. I. Vogel, J. Chem. Soc. 1948, 1833.

<sup>63</sup> H. B. Hass und M. L. Bender, Org. Synth. IV, 932 (1963).

<sup>64</sup> L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3906 (1907).

<sup>65</sup> Vgl. H. Goetz, F. Nerdel und K. H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 4 (1963).

<sup>66</sup> Vgl. R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 62, 1480 (1940).

eine recht uneinheitliche Zusammensetzung schließen, wobei eine relativ zur Ausgangssubstanz weniger polare Substanz dominierte. Eine Wiederholung in Dioxan zeigte das gleiche Ergebnis.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung beider Ansätze mit Essigester/Cyclohexan (4:1) als Elutionsmittel lieferte als Hauptfraktion (aus Methanol) 0.41 g (21%) **33** vom Schmp. 114°C, der sich durch Sublimation bei 115°C/0.3 Torr auf 119°C und schließlich auf 121 – 122°C steigern ließ.

<sup>1</sup>H-NMR, 60 MHz (CDCl<sub>3</sub>): Spektrenanalyse für den AB-Teil des ABX-Systems:

Gemessene Frequenz (Hz)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$
AB I	319.5	305.2	299.8	285.95
AB II	314.45	299.8	297.2	283.1
Parameter	Lösung I		Lösung II	
$\delta_A$ Hz (ppm)	294.99 (4.92)		299.50 (4.99)	
$\delta_B$ Hz (ppm)	306.22 (5.10)		301.71 (5.03)	
$J_{AB}$ Hz	14.2		14.2	
$J_{AX}$ Hz	1.84		7.19	
$J_{BX}$ Hz	6.26		-15.29	

<sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = +36.6$ .

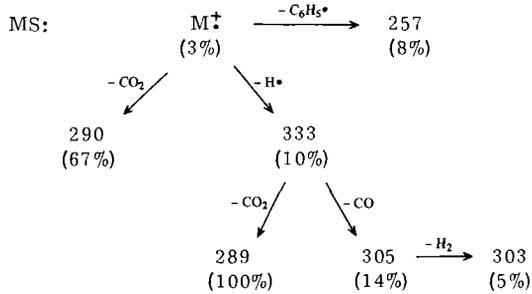
C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P (320.3) Ber. C 74.99 H 5.35 P 9.67 Gef. C 75.18 H 5.48 P 9.52

*1-Phenyl-1,1'-spirobi[1H,3H-2,1-benzoxaphosphol]-3-on (34)*: Zu 2.0 g (6 mmol) **39** und 1.2 ml Formaldehydlösung (16 mmol) in 20 ml Methanol wurden bei 65°C unter Rühren 2 g KOH in 10 ml Wasser getropft. Kurz vor Ende der Zugabe ging das bisher nur suspendierte Material plötzlich in Lösung. Nach 1 h bei schwachem Sieden wurde der Ansatz zur Trockene gebracht. Der Rückstand erwies sich als ausgezeichnet wasserlöslich. Extraktion der wäbr. Lösung mit Chloroform lieferte nur undefinierbare Substanzspuren. Auf Zusatz von halbkonz. Salzsäure erhielt man eine weiße schleimige Fällung, die sich nach Dekantieren und Waschen mit Wasser in wenig Methanol sofort löste. Beim Zufügen einer Spur Salzsäure schieden sich aus der Lösung rasch grobe farblose Kristalle ab, die sich auch bei weiterer Methanolzugabe und beim Erwärmen nicht mehr lösten. Ausb. 1.8 g (90%), Schmp. 205°C. Zweimal aus Aceton, dann aus Methanol: Schmp. 206°C.

<sup>1</sup>H-NMR, 90 MHz (CDCl<sub>3</sub>): Spektrenanalyse für den AB-Teil des ABX-Systems:

Gemessene Frequenz (Hz)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$
AB I	487.5	473.0	468.5	454.0
AB II	483.0	468.5	465.0	450.5
Parameter	Lösung I		Lösung II	
$\delta_A$ Hz (ppm)	463.01 (5.14)		468.35 (5.20)	
$\delta_B$ Hz (ppm)	474.49 (5.27)		469.15 (5.21)	
$J_{AB}$ Hz	14.5		14.5	
$J_{AX}$ Hz	3.19		7.47	
$J_{BX}$ Hz	4.81		-15.47	

<sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = +38.4$ .



$C_{20}H_{15}O_3P$  (334.3) Ber. C 71.86 H 4.52 P 9.26 Gef. C 71.75 H 4.55 P 9.32

[66/77]