

***tert*-Butylphosphinidenoxid und (*Z*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen durch stereospezifische thermische [2 + 1]-Cycloelimination aus *r*-1,*t*-2,*t*-3-Tri-*tert*-butylphosphiran-1-oxid¹⁾**

Helmut Quast* und Manfred Heuschmann

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

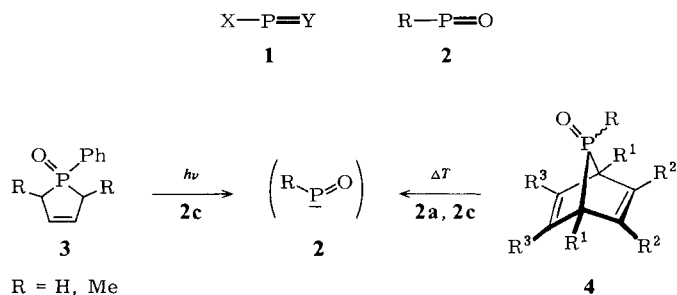
Eingegangen am 24. Juni 1981




Ein Überblick zeigt, daß die Existenz von *Alkyl*phosphinidenoxiden **2**, R = Alkyl, noch nicht als gesichert gelten kann. Das Tri-*tert*-butylphosphiranoxid **9** zerfiel in inerten Lösungsmitteln ab 50–60 °C stereospezifisch in (*Z*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen ((*Z*)-**10**) und *tert*-Butylphosphinidenoxid (**2e**). Dieses polymerisierte zu dem Polymetaphosphonit **12**, das mit Wasser und Methanol *tert*-Butylphosphinsäure (**13a**) bzw. *tert*-Butylphosphinsäure-methylester (**13b**) bildete. Die gleichen Produkte entstanden quantitativ neben (*Z*)-**10** bei 60–80 °C aus **9** in Benzol mit Wasser bzw. in Methanol. In Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure bildeten sich die entsprechenden gemischten *tert*-Butylphosphinsäure-anhydride **13c** bzw. **13d** und Folgeprodukte von (*Z*)-**10**. Durch [4 + 1]-Cycloaddition an *o*-Chinone konnte **2e** als 1,3,2-Dioxaphosphol-2-oxid abgefangen werden. So gab 9,10-Phenanthrenchinon (**14**) 80% **15** und 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinon (**18**) quantitativ **20**.

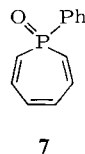
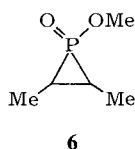
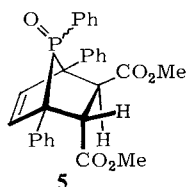
***tert*-Butylphosphinidene Oxide and (*Z*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexene via Stereospecific Thermal [2 + 1]-Cycloelimination from *r*-1,*t*-2,*t*-3-Tri-*tert*-butylphosphirane 1-Oxide¹⁾**

A review suggests that the existence of *alkyl*phosphinidene oxides **2**, R = alkyl, is still doubtful. In inert solvents above 50–60 °C the tri-*tert*-butylphosphirane oxide **9** decomposed stereospecifically into (*Z*)-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene ((*Z*)-**10**) and *tert*-butylphosphinidene oxide (**2e**). The latter polymerized to the polymetaphosphonite **12**, which reacted with water and methanol to yield *tert*-butylphosphinic acid (**13a**) and methyl *tert*-butylphosphinate (**13b**), respectively. The same products arose quantitatively on thermolysis of **9** at 60–80 °C in benzene in the presence of water and in methanol, respectively. In trifluoroacetic acid and trifluoromethanesulfonic acid the corresponding mixed *tert*-butylphosphinic anhydrides **13c** and **13d** were formed in addition to secondary products of (*Z*)-**10**. Phosphinidene oxide **2e** could be trapped by *o*-quinones as 1,3,2-dioxaphosphole 2-oxides via [4 + 1]-cycloaddition. Thus, 9,10-phenanthrenequinone (**14**) produced an 80% yield of **15** and 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone (**18**) furnished quantitatively **20**.

Nachdem Dimroth und Hoffmann²⁾ 1964 erstmals eine stabile Verbindung mit zweifach koordiniertem Phosphor synthetisiert hatten, begann eine rasche, anhaltende Entwicklung dieses Teilgebiets der Phosphorchemie, die zahlreiche neue Substanzklassen **1** mit Phosphor-Element-(p-p) π -Bindungen erschloß³⁾. Phosphinidenoxide **2** werden aber in neueren Zusammenfassungen der $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphorverbindungen³⁾ nicht erwähnt. Nur ein einige Jahre zurückliegender Überblick über Phosphinidene⁴⁾ befaßt sich kritisch mit Phosphinidenoxiden **2**. Ihre notorische Instabilität verhinderte bisher die Isolierung. Auf die Existenz der Phosphinidenoxide **2** wurde daher von der Bildung stabiler Folgeprodukte geschlossen.



	R		R	R ¹	R ²	R ³
2a	OMe, OEt	4a ⁵⁾	OEt	H	Ph	CO ₂ Me
b	N(iPr) ₂	b ¹⁴⁾	Ph	Ph	CO ₂ Me	H
c	Ph	c ¹⁵⁾	Ph	Ph	H	2 R ³ = 
d	c-C ₆ H ₁₁	d ¹⁶⁾	Ph	H	CO ₂ Et	2 R ³ = 
e	tBu	e ¹⁷⁾	Ph	Ph	Ph	2 R ³ = 

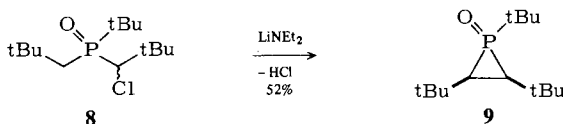


Phosphenigsäure-alkylester (monomere Alkyl-metaphosphite⁵⁾, Alkyl-phosphenite⁶⁾ **2a** dürfen aus den intermediären Addukten **4a** von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an 1-Alkoxy-3,4-diphenylphosphol-1-oxide abgespalten werden, wobei 4,5-Diphenylphthalsäure-dimethylester entsteht⁵⁾. Auch die Hydridabstraktion von *O*-Alkylphosphinat-Anionen soll Alkyl-phosphenite **2a** ergeben, die durch α -Addition von *tert*-Butylalkohol *O*-Alkyl-*O'*-*tert*-butylphosphonate liefern⁶⁾. Niecke, Krebs und Mitarbb.⁷⁾ erhielten kürzlich Hinweise auf das Phosphenidenoxid **2b** und konnten es schließlich im Komplex **2b** · Cr(CO)₅ als Ligand stabilisieren⁸⁾. Die meisten einschlägigen Untersuchungen befaßten sich aber mit dem Phenylphosphenidenoxid (**2c**). Auf die Problematik von Versuchen, in denen **2c** und Cyclohexylphosphenidenoxid (**2d**) durch α -Eliminierung aus den entsprechenden Phosphonsäure-dichloriden mit Magnesium⁹⁻¹²⁾ oder (**2c**) aus Phenylphosphinsäure-chlorid mit Triethylamin⁹⁾ erzeugt und mit Diethyldisulfid⁹⁾, Benzil^{9,10)}, *cis*- und *trans*-2,3-Diphenyloxiran¹¹⁾ sowie **2c** auch durch [4 + 1]-Cycloaddition an 2,3-Diphenyl-1,3-butadien¹²⁾ abgefangen wurden, hat bereits U. Schmidt hingewiesen⁴⁾. Überzeugender erscheint die Bildung von **2c** durch photochemische [4 + 1]-Cycloelimierung aus 1-Phenyl-3-phospholen-1-oxiden **3**¹³⁾ und durch thermische [4 + 1]-Cycloelimierung aus den 7-Phosphabicycloheptadien-7-oxiden **4b** – **e**¹⁴⁻¹⁷⁾. Während bei der Thermolyse von **4b**¹⁴⁾, **4c**¹⁵⁾ und **4d**¹⁶⁾ nur die Aromaten isoliert wurden, gelang es bei Photolyse von **3**¹³⁾ und bei der Thermolyse von **4e**¹⁷⁾, Phenylphosphenidenoxid (**2c**) mit Methanol (bei **3** und **4e**) oder Diethyldisulfid (bei **4e**) abzufangen. Die gleichzeitige Bildung eines aromatischen Systems wie bei **4** ist jedoch für die

[4 + 1]-Cycloeliminiierung von **2c** nicht unbedingt notwendig, wie die Thermolyse von **5** beweist, bei der *trans*-1,2-Dihydro-3,6-diphenylphthalat entsteht¹⁴⁾.

Wie zum Beispiel die Bildung von Schwefelmonoxid^{18,19)}, (Thionitroso)alkanen SN – R^{20a)} und Dimethylsilylen^{20b)} durch [2 + 1]-Cycloeliminiierung aus Thiiranoxiden¹⁸⁾, intermediären Thiiran-S-imiden^{20a)} bzw. Hexamethylsiliran^{20b)} zeigt, können dreigliedrige Ringe aufgrund ihrer Ringspannung als Vorstufen für ungewöhnliche, instabile Moleküle dienen. Daneben interessiert die Stereochemie solcher [2 + 1]-Cycloeliminiierungen, die stereospezifisch und konzertiert als cheletrope Reaktionen oder nichtstereospezifisch und zweistufig verlaufen können²¹⁾. Auch in der Phosphorchemie wurde ein solcher Zerfall intermediärer Dreiringe bereits angenommen, wobei allerdings das Schicksal des phosphorhaltigen Bruchstücks ungeklärt blieb. So soll das durch elektrochemische Reduktion aus α, α' -Dibromphosphinaten gebildete Phosphiranoxid **6** in 2-Buten und Phosphenigsäure-methylester **2a** zerfallen²²⁾. Die Thermolyse des Phosphepinoxids **7** bei 150 °C ergab Benzol, sehr wahrscheinlich durch Verlust von Phenylphosphinidenoxid (**2c**) aus dem bicyclischen Phosphiranoxid, das durch elektrocyclischen Ringschluß aus **7** entsteht²³⁾.

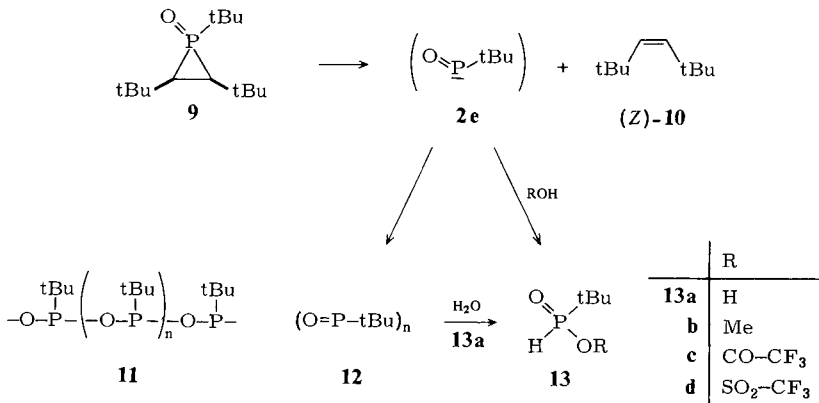
Diese Ergebnisse zeigen, daß im Gegensatz zu anderen Phosphinidenoxiden Alkylphosphinidenoxide bisher noch nicht sicher nachgewiesen sind und sie prinzipiell aus 1-Alkylphosphiran-1-oxiden zu erhalten sein sollten. Ein großer Alkylrest am Phosphor sollte dabei ihre Reaktivität, insbesondere ihre zu erwartende Polymerisationstendenz¹⁷⁾ herabsetzen können. Durch 1,3-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus den diastereomeren α -Chlorphosphanoxiden **8** erhielten wir kürzlich ein solches Phosphiranoxid, nämlich **9**²⁴⁾. Damit konnte die Thermolyse eines isolierten, authentischen Phosphiranoxids insbesondere im Hinblick auf die mögliche Bildung des *tert*-Butylphosphinidenoxids **2e** und die Stereochemie der [2 + 1]-Cycloeliminiierung untersucht werden.



Der thermische Zerfall des Phosphiranoxids **9** in sorgfältig entgasten Lösungen begann bei etwa 50 °C und verlief ab 60 °C mit gut meßbarer Geschwindigkeit. Dabei entstand in einer stereospezifischen Reaktion stets quantitativ (*Z*)-Di-*tert*-butylethylen ((*Z*)-**10**), das durch Vergleich seiner IR-²⁵⁾, ¹H-NMR-²⁶⁾ und ¹³C-NMR-Daten²⁷⁾ mit Literaturwerten identifiziert wurde. Das 39 kJ/mol stabilere²⁸⁾ (*E*)-Di-*tert*-butylethylen ((*E*)-**10**) war ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. In stark sauren Lösungsmitteln wie Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure war (*Z*)-**10** offenbar instabil. Man beobachtete daher anstelle von (*Z*)-**10** nicht weiter untersuchte Produkte, die auch aus (*E*)-**10** in diesen Solvenzien entstanden.

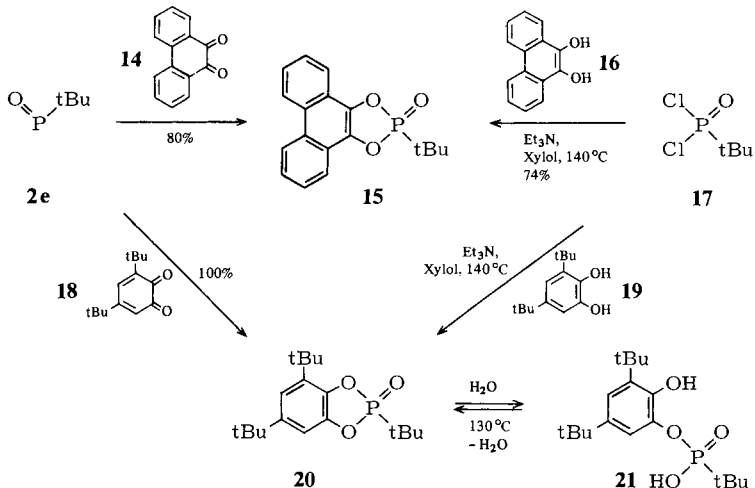
Das Dublett der *P-tert*-Butylgruppe im ¹H-NMR-Spektrum von **9** verwandelte sich beim thermischen Zerfall von **9** in [D₆]Benzol in eine breite, wenig strukturierte Bande bei $\delta = 0.7 - 1.4$, die 9 Protonen entsprach. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtete man ein schwaches Signal bei tiefem Feld ($\delta = 181.1$) in einem für dreifach koordinierten Phosphor typischen Bereich²⁹⁾. So absorbiert zum Beispiel Cyclohexyldiisopropoxyphosphan bei $\delta = 179.6$ ³⁰⁾. Diese NMR-spektroskopischen Ergebnisse sprachen dafür, daß neben (*Z*)-**10** keine einheitliche Phosphorverbindung aus **9** entstanden war, sondern legten die Konstitution von (cyclischen?) *tert*-Butylpolyphosphoniten **11** unterschiedlichen Polymerisationsgrads nahe. Ähnliche Polymere und Oligomere bildeten sich auch aus Phenylphosphinidenoxid (**2c**)¹⁷⁾ und bei der kontrollierten Hydrolyse von Alkyldichlorphosphanen³¹⁾. Die Bildung der bekannten *tert*-Butylphosphinsäure

(**13a**)³² aus dem Thermolyseprodukt von **9** und Wasser ließ schließlich an der Konstitution **12** bzw. **11** kaum mehr einen Zweifel, nachdem die Hydrolyse analoger Polyphosphonite wiederholt beschrieben worden war^{17,31}.

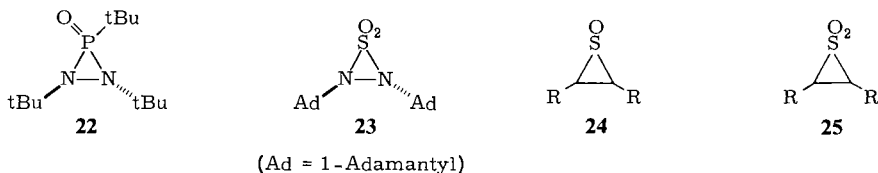


Um das offenbar leicht polymerisierende *tert*-Butylphosphinidenoxid (**2e**) während der Thermolyse von **9** abzufangen, führten wir diese in feuchtem [D₆]Benzol und Methanol durch. Dabei entstand praktisch quantitativ die dem zugesetzten Wasser entsprechende Menge *tert*-Butylphosphinsäure (**13a**)³² bzw. in Methanol ihr ebenfalls bereits bekannter³³ Methylester **13b**. Auch Phenylphosphinidenoxid (**2c**) reagiert mit Methanol zum Methyl-phenylphosphinat^{13,17}. Die Thermolyse von **9** in Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure ergab neben den vermuteten Folgeprodukten von (*Z*)-**10** (s. oben) einheitliche Verbindungen, denen wir aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) und der glatten Hydrolyse des Trifluoressigsäureprodukts zu *tert*-Butylphosphinsäure (**13a**) die Anhydridstrukturen **13c** bzw. **13d** zuschreiben. Da **13a** und **13b** auch aus dem Polymeren **12** entstehen, wurden noch andere Reagenzien auf ihre Eignung zum Abfangen des Phosphinidenoxids **2e** geprüft. In keinem Fall ließ sich **2e** an 2 π -Komponenten addieren. Zwar gab die Thermolyse von **9** bei 60 °C in *N*-(2,2-Dimethylpropylyden)-*tert*-butylamin, Bis(trimethylsilyl)ethin oder in [D₆]Benzol in Gegenwart von *tert*-Butylisocyanid stets quantitativ (*Z*)-**10**, nicht jedoch Addukte von **2e** an diese Reagenzien. Auch die 4 π -Komponente 2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagierte nicht. Vielmehr erhielt man in diesen Fällen *nach* der Thermolyse auf Zusatz von Wasser oder Methanol **13a** bzw. **13b** als Folgeprodukte von **12**. Das erinnert an die vergeblichen Versuche, Phenylphosphinidenoxid (**2c**) mit verschiedenen Alkinen, Olefinen oder 2-Methyl-1,3-butadien abzufangen¹⁷. In Gegenwart von Benzil, Tetrachlor-1,2-benzochinon oder überschüssigem 2,3-Butandion verlief die Thermolyse von **9** unübersichtlich, ohne daß ein definiertes Produkt außer (*Z*)-**10** zu identifizieren war. Dagegen gelang mit 9,10-Phenanthrenchinon (**14**) und dem zum Abfangen von Dimethylsilylen³⁴ bestens bewährten *o*-Chinon **18** erstmals eine Cycloaddition eines Phosphinidenoxids. In Anwesenheit von zwei Mol **14** bildeten sich aus **9** in [D₈]Dioxan bei 70 °C 80% des cyclischen *tert*-Butylphosphonats **15**. Bereits ein Mol *o*-Chinon **18** genügte, um **2e** während der Thermolyse von **9** in [D₆]Benzol quantitativ als [4 + 1]-Cycloaddukt **20** abzufangen. Zur Sicherung der Konstitution wurden beide cyclischen *tert*-Butylphosphonate

15 und **20** aus den entsprechenden Hydrochinonen **16** bzw. **19** und *tert*-Butylphosphonyldichlorid (**17**) synthetisiert. Sie sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur in trockenen Lösungsmitteln unter Inertgas haltbar. **20** öffnete schon mit Spuren Wasser reversibel den 1,3,2-Dioxaphospholring unter Bildung eines *tert*-Butylphosphonsäurephenylesters der vermutlichen Konstitution **21**.



Obschon noch keine kinetischen Messungen vorliegen, scheint der thermische Zerfall von **9** nach erster Ordnung und in aprotischen Lösungsmitteln und Methanol mit einer ungefähren Halbwertszeit von 8 bis 9 Stunden bei 60°C zu verlaufen. Er ist in Tri-fluormethansulfonsäure, in der **9** weitgehend protoniert vorliegt²⁴, deutlich verzögert. Interessant ist ein Vergleich der Thermolysen von **9**, dem Diazaphosphiridinoxid **22**³⁵, dem Thiadiaziridindioxid **23**³⁶, den Thiiranoxiden **24**^{18,21} und Thiirandioxiden **25**²¹. **22** und **23** geben nämlich überraschenderweise überhaupt keine thermische [2 + 1]-Cycloeliminiierung sondern nur undefinierte Zersetzung (**22**)³⁵ oder Folgeprodukte der N – N-Bindungsspaltung (**23**)³⁶.



9, **24** und **25** eliminieren dagegen das Heteroatom. Während nun die thermische Schwefelmonoxid-Abspaltung aus **24** nicht stereospezifisch abläuft^{18,21}, bleibt die Konfiguration der 2,3-Substituenten der Dreiringe **9** und **25** im gebildeten Alken erhalten, selbst wenn wie bei **9** das sehr gespannte²⁸ (*Z*)-Di-*tert*-butylethylen ((*Z*)-**10**) entsteht. Bei einer Nachweisgrenze von 5% für (*E*)-**10** benötigt die vermutlich geschwindigkeitsbestimmende P – C-Bindungsspaltung beim hypothetischen zweistufigen Zerfall von **9** in **2e** und (*E*)-**10** mindestens 8 kJ/mol mehr Aktivierungsenergie als der konzertierte Zerfall auf dem nichtlinearen chelotropen Weg²¹. Als schwer unterscheid-

bare mechanistische Alternative zum konzertierten Zerfall von **9** käme eine acyclische Zwischenstufe in Frage, die rascher **2e** als ihre Konfiguration (durch Rotation um die C–C-Bindung) verliert. In jedem Fall dürfte die Instabilität acyclischer Isomere von **9**³⁵⁾ für die bemerkenswerte Stereospezifität seiner thermischen [2 + 1]-Cycloelimie rung verantwortlich sein. In dieser Hinsicht dürfte es den Thiirandioxiden **25** an die Seite zu stellen sein.

Das unter sehr milden Bedingungen ohne störende Nebenprodukte *in situ* erzeugte *tert*-Butylphosphinidenoxid (**2e**) sollte aufgrund seiner hohen Reaktivität ein ausgezeichnetes Phosphorylierungsmittel für labile Alkohole, insbesondere Kohlenhydrate und andere Naturstoffe sein und die dafür empfohlenen Alkylpolyphosphonite (RPO)_n^{31a)} übertreffen.

Wir danken Frau Dr. E. Lange für die Massenspektren und Frau Dr. C. Heller und Herrn Dr. W. Buchner für die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren. Besonderen Dank schulden wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen siehe Lit.²⁴⁾. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale wurde durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert. Die Daten von ABX-¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert, wobei nicht aufgelöste Phosphorkopplungen $J_{HP} < 0.5$ Hz zur Simulation der „Linienbreite“ abgeschätzt wurden.

Vergleichsverbindungen: *tert*-Butylphosphinsäure (**13a**)³²⁾ und *tert*-Butylphosphinsäure-methylester (**13b**)³³⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2-tert-Butylphenanthro[9,10-d]-1,3,2,-dioxaphosphol-2-oxid (15): Unter striktem Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.84 g (4.0 mmol) **16**³⁷⁾, 0.70 g (4.0 mmol) **17** und 0.81 g (8.0 mmol) Triethylamin in 60 ml Xylol 6 h unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte das Triethylammoniumchlorid unter Argon ab, destillierte das Lösungsmittel bei 10⁻⁵ Torr ab und kristallisierte den Rückstand aus trockenem Benzol. Man erhielt 0.93 g (74%) hellgrüne, hygroskopische Kristalle mit Schmp. 188–190 °C. – IR (KBr): 1175 (P=O), 1040 cm⁻¹ (P–O–Ar). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.3 (²J_{PC} = 2.2 Hz), 34.2 (¹J_{PC} = 125.7 Hz, tBu), 120.5, 123.2, 126.1, 127.4 (Aryl-CH), 121.4 (J_{PC} = 8.1 Hz), 127.6, 137.3 (quart. Aryl-C). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 60.4. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 100 °C): *m/e* = 313 (14%, M + 1), 312 (70%, M⁺), 257 (24%, M – 55), 256 (100%, M – C₄H₈), 209 (36%, M – C₄H₈OP), 181 (25%), 180 (22%), 153 (10%), 152 (27%), 151 (11%).

C₁₈H₁₇O₃P (312.3) Ber. C 69.23 H 5.49 Gef. C 69.40 H 5.38

tert-Butylphosphonsäure-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)ester (21): Unter striktem Feuchtigkeitsausschluß wurden 8.75 g (50.0 mmol) **17**, 11.1 g (50.0 mmol) **19** und 10.1 g (100 mmol) Triethylamin 2 h in 100 ml Xylol unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte das ausgeschiedene Triethylammoniumchlorid unter Argon ab, destillierte das Lösungsmittel bei 10⁻⁵ Torr ab, zuletzt bei 80–90 °C Badtemp., löste das farblose, zähe Öl (16.8 g) in 100 ml Petrolether und ließ diese Lösung an der Luft stehen. In 6 h kristallisierten 10.5 g (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 170–172 °C. – IR (KBr): 3510, 3350 (Ar–OH), 2900–2200 (P–OH), 979 (P–O–Ar), 823 cm⁻¹ (P–tBu). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (d, ³J_{PH} = 17.9 Hz; P–tBu), 1.26, 1.38 (2 C–tBu), 6.951 (H_A), 7.084 (H_B, AB-Teil eines ABX-Spektrums mit J_{AB} = 2.37 Hz, J_{H_AP} = 1.53 Hz, H_{H_BP} = 0.97 Hz), 8.92 (verbr., 2 OH). – MS (70 eV): *m/e* = 342 (17%, M⁺), 327

(39%, M - CH₃), 324 (40%, M - H₂O), 309 (99%, M - CH₃ - H₂O), 271 (9%, M - CH₃ - C₄H₈), 253 (54%, M - CH₃ - H₂O - C₄H₈), 57 (100%, C₄H₈).

C₁₈H₃₁O₄P (342.4) Ber. C 63.14 H 9.13 Gef. C 62.57 H 8.93

2,4,6-Tri-tert-butyl-1,3,2-benzodioxaphosphol-2-oxid (**20**): 0.34 g (1.0 mmol) **21** wurden 3 h i. Vak. über P₂O₅ auf 130 °C erhitzt. Das entstandene farblose Öl kristallisierte beim Erkalten und ergab nach Sublimation bei 10⁻⁵ Torr/60–70 °C Badtemp. 0.30 g (96%) farblose, hygroskopische Kristalle mit Schmp. 85–86 °C. – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 24.2 (²J_{PC} = 1.5 Hz), 33.8 (¹J_{PC} = 128.0 Hz, P - tBu), 29.4, 31.5, 34.5, 35.0 (2 C - tBu), 107.9 (J_{PC} = 9.6 Hz), 117.1 (Aryl-CH), 134.7 (J_{PC} = 8.1 Hz), 139.3, 141.7, 146.4 (quart. Aryl-C). – ³¹P-NMR ([D₆]Benzol): δ = 54.3.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) in den ¹H-NMR-Spektren der Phosphor enthaltenden Produkte der Thermolyse des Phosphiranoxids **9**. Phosphorkopplungskonstanten stehen in eckigen, Literaturwerte in spitzen Klammern

Verb.	Lösungsmittel	P - tBu	P - H	P - O - R
13a	[D ₆]Benzol	0.96 [17.4]	6.63 [529]	13.40
	< Tetrachlormethan ²⁹⁾	1.15 [18]	6.76 [530]	12.45 >
13b	[D ₄]Methanol	1.09 [17.7]	6.67 [527]	3.79 [11.1]
	< Tetrachlormethan ³⁰⁾	1.10 [17.2]	6.53 [511]	3.72 [11.2] >
13c	Trifluoressigsäure ^{a)}	1.11 [20.2], ⁴ J _{HH} = 1.3		
[D]- 13c	[D]Trifluoressigsäure ^{a)}	1.07 [19.6]		
13d	Trifluormethansulfonsäure ^{a)}	1.52 [22.3], ⁴ J _{HH} = 1.4		
	[D ₈]Dioxan	1.35 [18.2]		7.5–7.8, 8.0–8.1, 8.6–8.8 (3 m)
20	[D ₆]Benzol	1.15 [18.1]		1.18, 1.34, (2 tBu), 6.833 (H _A), 6.906 (H _B) ^{b)}

^{a)} Tetramethylammonium-tetrafluorborat als interner Standard²⁴⁾. – ^{b)} AB-Teil eines ABX-Spektrums mit J_{AB} = 2.06 Hz, J_{HAP} = 1.15 Hz, J_{HBP} = 0.2 Hz.

Thermolyse des Phosphiranoxids **9** und Abfangreaktionen des tert-Butylphosphinidenoxids (**2e**). Allgemeine Vorschrift: 49 mg (0.20 mmol) **9** und das feste Reagenz wurden in ein NMR-Proberohr gefüllt. Das getrocknete Lösungsmittel (Vers. a, b, i–m) bzw. das als Lösungsmittel verwendete Reagenz (Vers. c, g, h, n, o) wurde bei 10⁻⁵ Torr einkondensiert. Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure (Vers. d, e, f) gab man unter nachgereinigtem Argon mit einer Spritze zu. Die Lösungen wurden bei 10⁻⁵ Torr sorgfältig entgast und nach Zuschmelzen der Proberöhre im Thermostaten erhitzt. Die ungefähre Halbwertszeit des Zerfalls von **9** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch anhand von Peakhöhen abgeschätzt (Genauigkeit ± 1 h, interner Standard TMS, in Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure Tetramethylammonium-tetrafluorborat²⁴⁾). Weitere Angaben und Ergebnisse siehe Tab. 2, ¹H-NMR-spektroskopische Daten siehe Tab. 1. Die Produkte in Tab. 2 wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert (¹H-NMR).

Umsetzung der phosphorhaltigen Thermolyseprodukte von **9** mit Wasser und Methanol: tert-Butylphosphinsäure (**13a**) bzw. tert-Butylphosphinsäure-methylester (**13b**): Nach Ende der voranstehend beschriebenen Thermolyse wurden die NMR-Proberöhre geöffnet und mit überschüssigem Wasser (Vers. a, b, d, g, o) bzw. Methanol (Vers. h) versetzt. Aus dem erneut gemessenen

¹H-NMR-Spektrum berechnete man die in der letzten Spalte von Tab. 2 angegebenen Ausbeuten an **13a** bzw. **13b**.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen, abgeschätzte Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Zerfalls und außer (Z)-**10** entstehende Produkte der Thermolyse des Phosphiranoxids **9**. In der letzten Spalte stehen die Produkte der anschließenden Umsetzung von **12** mit überschüssigem Wasser (→ **13a**) oder Methanol (→ **13b**)

Vers.	Lösungs- mittel	Reagenz (mmol)	Thermolyse Temp. [°C]	$t_{1/2}$ [h]	Produkt (Ausb. [%] ^a)	Reaktion von 12 mit Wasser oder Methanol Produkt (Ausb. [%] ^a)
a	[D ₆]Benzol	–	120			13a (52)
b	[D ₆]Benzol	Wasser (0.1)	80	1.7	13a (49) ^b	13a (100)
c		Methanol ^c	60	8	13b (100)	
d		Trifluoressigsäure	63		13c (84)	13a (80)
e		[D]Trifluoressigsäure	70		[D]- 13c (90)	
f		Trifluormethansulfonsäure	68	12.5	13d (89)	
g		Bis(trimethylsilyl)ethin	60	9.5		13a (22)
h		N-(2,2-Dimethylpropyl- iden)- <i>tert</i> -butylamin	60			13b (12)
i	[D ₆]Benzol	<i>tert</i> -Butylisocyanid (0.6)	80	<2.5		
j	[D ₈]Dioxan	9,10-Phenanthrenchinon (14) (0.4)	70	<4	15 (80)	
k	[D ₆]Benzol	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2- benzochinon (18) (0.2)	70	<4	20 (100)	
l	[D ₈]Dioxan	Tetrachlor-1,2-benzo- chinon (0.6)	70	3.4		
m	[D ₆]Benzol	Benzil (0.2)	75			
n		2,3-Butandion	60	<10		
o		2,3-Dimethyl-1,3-butadien	60	7.6		13a (70)

^a) Bezogen auf Phosphiranoxid **9**. – ^b) Ausbeute 98%, bezogen auf Wasser. – ^c) Halbwertszeit 3.3 h bei 70°C.

- Dreigliedrige Heterocyclen, 13. Mittel.; 12. Mittel.: Lit.²⁴). – Die Ergebnisse sind der Dissertation von M. Heuschmann, Univ. Würzburg 1979, entnommen.
- K. Dimroth und P. Hoffmann, Angew. Chem. **76**, 433, 512 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 384 (1964).
- Zusammenfassungen: ^{3a}) E. Fluck, in M. Grayson und E. J. Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 10, S. 193, Wiley, New York 1980. – ^{3b}) N. I. Shvetsov-Shilovskii, R. G. Bobkova, N. P. Ignatova und N. N. Mel'nikov, Russ. Chem. Rev. **46**, 514 (1977).
- U. Schmidt, Angew. Chem. **87**, 535 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 523 (1975).
- F. B. Clarke III und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4541 (1971).
- C. J. R. Fookes, M. J. Gallagher und H. Honegger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 324.
- E. Niecke, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel, Angew. Chem. **92**, 737 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 709 (1980).
- E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel, Angew. Chem. **92**, 738 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 710 (1980).
- M. Yoshifuji, S. Nakayama, R. Okazaki und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 2065.

- 10) S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2069.
- 11) S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 1173 (1976).
- 12) S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 546 (1975).
- 13) H. Tomioka und Y. Izawa, J. Org. Chem. **42**, 582 (1977); H. Tomioka, Y. Hirano und Y. Izawa, Tetrahedron Lett. **1974**, 1865.
- 14) I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking und A. N. Hughes, J. Chem. Soc. **1965**, 2184.
- 15) U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schröer und H.-F. Grützmacher, Chem. Ber. **101**, 1381 (1968).
- 16) T. H. Chan und K. T. Nwe, Tetrahedron Lett. **1973**, 4815; siehe auch K. Moedritzer und P. A. Berger, J. Org. Chem. **42**, 2023 (1977).
- 17) J. K. Stille, J. L. Eichelberger, J. Higgins und M. E. Freeburger, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4761 (1972).
- 18) G. E. Hartzell und J. N. Paige, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2616 (1966); J. Org. Chem. **32**, 459 (1967); R. M. Dodson und R. F. Sauers, Chem. Commun. **1967**, 1189; R. M. Dodson und J. P. Nelson, ebenda **1969**, 1159; S. Saito, Tetrahedron Lett. **1968**, 4961; J. E. Baldwin, G. Höfle und S. Chun, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2810 (1971); K. Kondo und A. Negishi, Tetrahedron **27**, 4821 (1971); K. Kondo, M. Matsumoto und A. Negishi, Tetrahedron Lett. **1972**, 2131; P. Chao und D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. **95**, 920 (1973); B. F. Bonini, G. Maccagnani und G. Mazzanti, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 431; B. F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti und P. Pedrini, Tetrahedron Lett. **1979**, 1799.
- 19) Zusammenfassung über Schwefelmonoxid: P. W. Schenk und R. Steudel, Angew. Chem. **77**, 437 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 402 (1965).
- 20) 20a) Y. Hata und M. Watanabe, J. Org. Chem. **45**, 1691 (1980). – 20b) D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick und D. P. Duncan, J. Organomet. Chem. **201**, 179 (1980).
- 21) W. L. Mock, in A. P. Marchand und R. E. Lehr, Pericyclic Reactions, 1. Aufl., Bd. 2, S. 141, Academic Press, New York 1977.
- 22) A. J. Fry und L.-L. Chung, Tetrahedron Lett. **1976**, 645.
- 23) G. Märkl und H. Schubert, Tetrahedron Lett. **1970**, 1273.
- 24) H. Quast und M. Heuschmann, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 977.
- 25) F. H. A. Rummens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 5 (1965).
- 26) P. P. Nicholas, C. J. Carman, A. R. Tarpley jr. und J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. **76**, 2877 (1972).
- 27) D. G. Garratt und T. A. Tidwell, Org. Magn. Reson. **6**, 87 (1974).
- 28) J. Hine, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, 1. Aufl., S. 123, Wiley-Interscience, New York 1975.
- 29) W. A. Frank, in G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, 1. Aufl., Bd. 4, S. 315, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 30) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, in E. J. Griffith und M. Grayson, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, S. 255, Wiley-Interscience, New York 1976.
- 31) 31a) É. É. Nifant'ev, M. P. Koroteev, N. L. Ivanova, I. P. Gudkova und D. A. Predvoditelev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **173**, 1345 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 108710d (1967)]. – 31b) V. G. Gruzdev, K. V. Karavanov und S. A. Ivin, Zh. Obshch. Khim. **38**, 1548 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 87095f (1968)]; siehe auch L. I. Mizrakh und V. P. Evdakov, Zh. Obshch. Khim. **36**, 469 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 738c (1966)].
- 32) P. C. Crofts und D. M. Parker, J. Chem. Soc. C **1970**, 332.
- 33) B. Krawiecka und J. Michalski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **19**, 377 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 140944j (1971)].
- 34) W. Ando und M. Ikeno, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 655. Zum Auftreten von Bor-, Selen- und Telluranalogen von **20** siehe H. B. Stegmann, G. Denninger und K. Scheffler, Tetrahedron Lett. **1979**, 3689; J. P. Marino und A. Schwartz, ebenda **1979**, 3253; D. H. R. Barton, S. V. Ley und C. A. Meerholz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 755.
- 35) H. Quast und M. Heuschmann, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 967.
- 36) H. Quast und F. Kees, Chem. Ber. **110**, 1780 (1977).
- 37) Dargestellt durch Reduktion von 9,10-Phenanthrenchinon mit Natriumdithionit nach K.-F. Wedemeyer, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 6/1c, S. 564, Thieme, Stuttgart 1976.