

Dreigliedrige Heterocyclus, 14^{1a)}

α -Halogenierung von tertiären Phosphanoxiden^{1b)}

Manfred Heuschmann und Helmut Quast *

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

Eingegangen am 15. Februar 1982

Die symmetrisch substituierten tertiären Phosphanoxide **5** wurden aus den Phosphorhalogeniden **4** sowie **6** und metallorganischen Reagenzien erhalten. Dibenzylphenylphosphanoxid (**5c**) reagierte mit Brom bei 150°C zu den drei möglichen diastereomeren α,α' -Dibromphosphanoxiden (*R,R/S,S*)-**2c**, (*r*)-**2c** und (*s*)-**2c** und einem α -Bromphosphanoxid **8**. Die Phosphanoxide **5a, b, d** ließen sich durch Butyllithium in den α -Stellungen einfach oder doppelt lithiiieren. Die α,α' -dilithiierten Phosphanoxide [Li₂]-**5** reagierten mit Tetrachlormethan unterhalb -80°C zu den α -Chlorphosphanoxiden **1c–e**, deren Diastereomerenverhältnis kinetisch kontrolliert war. Mit Basen wurde das thermodynamische Diastereomerenverhältnis eingestellt. Während die α -lithiierten Dineopentylphosphanoxide [Li]-**5a** und [Li]-**5d** mit überschüssigem Tetrachlormethan ebenfalls **1c** bzw. **1d** bildeten, entstand aus dem α -Lithiodibenzylphosphanoxid [Li]-**5b** das α,α' -Dichlorphosphanoxid **9**. Dieser Unterschied wird auf die Acidität der α -Protonen und auf sterische Faktoren zurückgeführt. Die Konfiguration und Vorzugskonformation der α,α' -Dibromphosphanoxide **2c** und der α -Chlorphosphanoxide **1c–e** wurde anhand der ¹H-³¹P-Kopplung der Methinprotonen bestimmt.

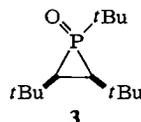
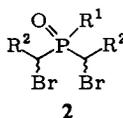
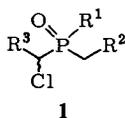
Three-membered Ring Heterocycles, 14^{1a)}

α -Halogenation of Tertiary Phosphane Oxides^{1b)}

The symmetrically substituted tertiary phosphane oxides **5** were obtained from the phosphorus halides **4** and **6** using organometallic reagents. Dibenzylphenylphosphane oxide (**5c**) reacted with bromine at 150°C to give all three possible diastereomeric α,α' -dibromophosphane oxides, e. g. (*R,R/S,S*)-**2c**, (*r*)-**2c**, and (*s*)-**2c**, and one α -bromophosphane oxide **8**. The phosphane oxides **5a, b, d** were lithiated once or twice in the α -positions by means of butyllithium. The α,α' -dilithiophosphane oxides [Li₂]-**5** reacted with tetrachloromethane below -80°C to yield the α -chlorophosphane oxides **1c–e** whose diastereomeric ratios were controlled kinetically. The thermodynamically controlled ratios were adjusted with bases. While the α -lithiated dineopentylphosphane oxides [Li]-**5a** and [Li]-**5d** also afforded the α -chlorophosphane oxides **1c** and **1d**, respectively, with an excess of tetrachloromethane, the α,α' -dichlorophosphane oxide **9** was formed from the α -lithiodibenzylphosphane oxide [Li]-**5b**. This difference is attributed to the acidity of the α -protons and steric factors. The configurations and preferred conformations of the α,α' -dibromophosphane oxides **2c** and the α -chlorophosphane oxides **1c–e** were determined on the basis of the ¹H-³¹P coupling of the methine protons.

Die der *Favorskii*-²⁾ und der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion³⁾ verwandte Umlagerung von α -Halogenphosphinaten und α -Halogenphosphanoxiden ist bisher auf vereinzelte Beispiele be-

schränkt geblieben⁴⁾. So ergaben die α -Halogenphosphinate **1a** bzw. **2b** mit Alkoholaten umgelagerte Phosphonate⁵⁾. α -Halogenphosphanoxide **1b** bzw. **2c** führten entsprechend zu Phosphinaten^{6,7)}. Elektrochemische Reduktion des α,α' -Dibromphosphinats **2a** lieferte unter C-C-Verknüpfung (*E,Z*)-Buten⁸⁾. In jedem Fall dürften Phosphiranoxide als Zwischenstufen auftreten, die entweder durch Alkoholat-Ionen am Phosphor angegriffen werden und den Dreiring öffnen oder bei Abwesenheit von Nucleophilen in einer [2 + 1]-Cycloelimierung in Alken und Phosphinidenoxid⁹⁾ zerfallen.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²
1a ⁵⁾	OMe	CO ₂ Me	Me	2a ⁸⁾	OMe	Me
1b ⁶⁾	CH ₂ Ph	Ph	H	1b ⁵⁾	OMe	Ph
				1c ⁷⁾	Ph	Ph

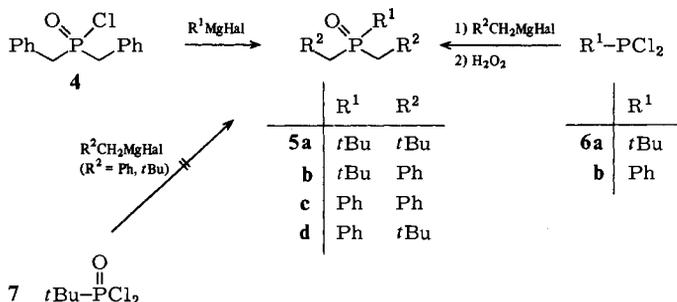
Bei Anwesenheit von drei *tert*-Butylsubstituenten gelang es, ein Phosphiran-1-oxid (**3**) zu isolieren⁴⁾. Um die Variationsbreite der α -Halogenphosphanoxid-Phosphinat-Umlagerung und gleichzeitig die Existenzfähigkeit weiterer Phosphiran-1-oxide untersuchen zu können, wurde ein allgemeiner Zugang zu α -Halogen- und α,α' - bzw. α,α' -Dihalogenphosphanoxiden benötigt. Damit die 1,3-Eliminierung von Halogenwasserstoff aus solchen Verbindungen ungestört beobachtet werden konnte, mußten die Substituenten so gebaut sein, daß eine Konkurrenz durch 1,2-Eliminierung ausgeschlossen war. Als Substituenten kamen daher bevorzugt Aryl- oder *tert*-Alkylreste in Frage. Derartige α -Halogenphosphanoxide waren bisher unbekannt mit Ausnahme des Bis(bromphenylmethyl)phenylphosphanoxids (**2c**)¹⁰⁾, das jedoch ohne experimentelle Angaben erwähnt ist.

Die radikalische α -Halogenierung von Phosphanoxiden gelingt nur in speziellen Fällen, in denen die α -Position nicht sterisch abgeschirmt und außerdem für einen Radikalangriff aktiviert ist¹¹⁾. Da andere Wege zu α -Halogenphosphanoxiden, z. B. die Addition von λ^3 -Halogenphosphanen an Aldehyde, Ketone oder Diazoalkane^{12a)} oder die Umsetzung von α -Hydroxyphosphanoxiden mit Phosgen, Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid^{12b)}, bei sterisch gehinderten Systemen versagen, sollten solche Verbindungen durch eine neue Methode, die Halogenierung von α -metallierten Phosphanoxiden, erschlossen werden.

Tertiäre Phosphanoxide 5

Die tertiären Phosphanoxide **5** sind durch Reaktion des Phosphinsäurechlorids **4** oder von Dichlorphosphanen **6** mit metallorganischen Reagenzien zugänglich. Dibenzylphosphinsäurechlorid (**4**) erhielt man leicht aus Dibenzylphosphinsäure und Thionylchlorid bei 40°C. Das sehr hygroskopische **4** kann bei 120°C/2 · 10⁻⁵ Torr sublimiert werden, es reagierte aber auch als Rohprodukt glatt mit *tert*-Butyl- bzw. Phenylmagnesiumbromid oder -chlorid zu den bereits auf andere Weise dargestellten Phosphanoxiden **5b**¹³⁾ bzw. **5c**¹⁴⁾. Die besten Ausbeuten (Tab. 1) erhielt man mit 3.5 bis 4 mol Grignard-Reagenz in Ether, wenn man es bei -78°C zur Lösung von **4** in Toluol gab und dann die Mischung ein bis zwei Stunden zum Sieden erhitzte. Dieser Einfluß

von Temperatur und Lösungsmittel ist bei der entsprechenden Reaktion von λ^3 -Chlorphosphanen schon lange bekannt¹⁵⁾. Mit Phenyllithium betrug die Ausbeute an **5c** nur 67%.



Im Gegensatz zu **4** reagierte das sterisch gehinderte *tert*-Butylphosphonsäure-dichlorid (**7**) nicht mit Benzyl- oder 2,2-Dimethylpropylmagnesiumbromid oder -chlorid. Im ersten Fall isolierte man neben **7** annähernd quantitativ 1,2-Diphenylethan, im zweiten nur **7**. Die reaktiveren λ^3 -Dichlorphosphane **6** reagierten dagegen mit 2,2-Dimethylpropylmagnesiumchlorid. Anschließende Oxidation mit Wasserstoffperoxid führte zu den Phosphanoxiden **5a**⁴⁾ und **5d**¹⁶⁾.

Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der tertiären Phosphanoxide **5**. Literaturwerte in spitzen Klammern

Verb.	R ¹	R ²	% Ausb.	Schmp. [°C] (Umkrist. aus)
5a	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	44	125–126 (Hexan) ⁴⁾
5b	<i>t</i> Bu	Ph	86–92	160–161 (Toluol) <159–162 ¹³⁾ >
5c	Ph	Ph	85–92 (67 ^{a)})	175–176 (Toluol) <174 ¹⁴⁾ >
5d	Ph	<i>t</i> Bu	80	135–136 (Hexan) <136 ¹⁶⁾ >

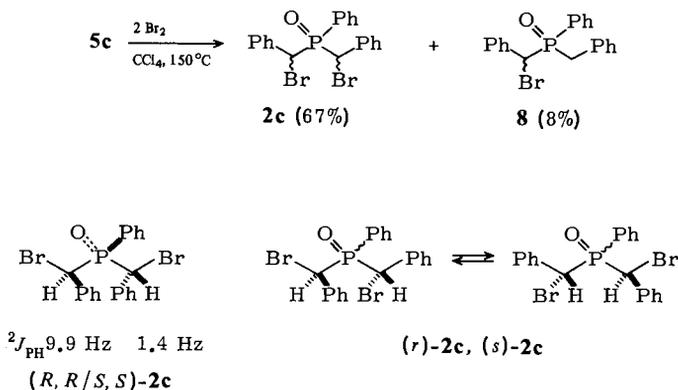
a) Mit Phenyllithium anstelle von Phenylmagnesiumbromid.

Bromierung von Dibenzylphenylphosphanoxid (**5c**)

Nach *Stille*¹⁰⁾ entsteht α, α' -Dibromdibenzylphenylphosphanoxid (**2c**) durch "bromination of dibenzylphenylphosphine oxide" (**5c**). Nähere Angaben liegen nicht vor. Das Phosphanoxid **5c** ist aber gegenüber Halogenierungsmitteln überraschend träge. *Mathieu*¹⁷⁾ erhielt aus **5c** mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid in siedendem Tetrachlormethan auch nach drei Tagen kein Dibromphosphanoxid **2c**.

5c reagierte nicht mit Brom in siedendem Tetrachlormethan oder Eisessig unter Belichtung oder mit *N*-Chlorsuccinimid in Tetrachlormethan bei 110°C. Auch mit zwei mol Brom in Tetrachlormethan bei 120–130°C beobachtete man nach zwei Stunden nur teilweisen Umsatz. Erst in 20 Stunden bei 150°C gelang die doppelte Bromierung von **5c**. Neben 8% Bromphosphanoxid **8** waren alle drei möglichen diastereomeren Dibromphosphanoxide der Konstitution **2c** entstanden, und zwar im Verhältnis

(*R,R/S,S*)-**2c**:*meso*(1)-**2c**:*meso*(2)-**2c** = 47:45:8. Durch Chromatographie trennte man ein Gemisch aus gleichen Mengen (*R,R/S,S*)-**2c** und *meso*(1)-**2c** ab, aus dem durch Kristallisation reines *meso*(1)-**2c** (Schmp. 197–200°C) erhalten wurde. Die andere *meso*-Verbindung *meso*(2)-**2c** lag in einer zweiten Fraktion nur geringfügig mit den beiden anderen Diastereomeren verunreinigt vor und wurde daraus ebenfalls durch Kristallisation rein erhalten (Schmp. 184–187°C). Die beiden *meso*-Verbindungen *meso*(1)-**2c** und *meso*(2)-**2c** besitzen die Strukturen mit pseudo-chiralen Phosphoratomen (*r*)-**2c** und (*s*)-**2c**, die sich jedoch nicht aufgrund NMR-spektroskopischer Argumente zuordnen lassen. Beide *meso*-Verbindungen ergeben im ¹H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Dublett für die beiden α -Methinprotonen. Die des racemischen (*R,R/S,S*)-**2c** absorbieren erwartungsgemäß bei zwei Frequenzen. Seine wiedergegebene bevorzugte Konformation läßt sich aus den ²J_{PH}-Kopplungskonstanten^{4,18)} und aufgrund des größeren Raumbedarfs von Brom im Vergleich zur Phenylgruppe¹⁹⁾ ableiten. Die kleinere Kopplungskonstante gehört zu dem Proton, das mit der P=O-Bindung antiperiplanar steht. Die Größe der ²J_{PH}-Kopplungskonstanten der *meso*-Verbindungen (*r*)-**2c** und (*s*)-**2c** (5.2 bzw. 5.4 Hz) liegt in beiden Fällen sehr nahe dem Mittelwert der beiden ²J_{PH}-Kopplungskonstanten von (*R,R/S,S*)-**2c**. Sie kann am besten durch das Gleichgewicht der abgebildeten spiegelbildlichen Konformationen erklärt werden.



Die Bromierung von **5c** ließ sich jedoch nicht auf die anderen Phosphanoxide **5** übertragen. Alle Versuche, Dibenzyl-*tert*-butylphosphanoxid (**5b**) unter radikalischen Bedingungen an der Benzylstellung zu halogenieren, schlugen fehl. **5b** reagierte unter Belichten weder mit Brom oder *N*-Chlorsuccinimid in siedendem Tetrachlormethan noch mit Chlor in Benzol bei Raumtemperatur. Mit Chlor in siedendem Kohlenstoffdisulfid, Benzol oder Tetrachlormethan und mit Brom bei 145°C zersetzte sich **5b**, zum Teil unter Abspaltung der *P*-*tert*-Butylgruppe. Nach der Bromierung wurden nämlich 17% Dibenzylphosphinsäure isoliert. Deshalb mußte ein anderer Zugang zu den von **5a, b** und **d** abgeleiteten α -Halogenphosphanoxiden gefunden werden. Da Carbanionen leicht durch Reagenzien mit positiv polarisiertem Halogen halogeniert werden²⁰⁾, sollten auf diese Weise auch die einfach zugänglichen α -Lithiophosphanoxide²¹⁾ in α -Halogenphosphanoxide übergeführt werden.

α -Lithiierte Phosphanoxide

Die Phosphanoxide **5a**, **b** und **d** ließen sich mit einem mol Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78°C lithiiieren, mit zwei mol *sec*-Butyllithium entstanden die α, α' -dilithiierten Phosphanoxide $[\text{Li}_2]\text{-5}$. Solvolyse der gelben (**5a**, **b**) bzw. orangefarbenen (**5d**) Lösungen bei tiefer Temperatur mit Methan-[D]ol oder Deuteriumoxid führte in wenigen Sekunden zu den Phosphanoxiden $[\text{D}_n]\text{-5}$ ($n = 1 - 4$, Tab. 2). Die massenspektrometrisch bestimmte Deuteriumverteilung hing von der Temperatur und der Deuteriumquelle ab. Das ließ auf einen raschen H/D-Austausch in der Lösung schließen. Gab man zu einer Lösung von $[\text{Li}_2]\text{-5b}$ bei -100°C ein mol **5b** und nach zehn Sekunden Methan-[D]ol, entstand überwiegend $[\text{D}]\text{-5b}$. Auch dieser Befund spricht für eine rasche Umlithiierung selbst noch bei -100°C .

Tab. 2. Massenspektrometrisch bestimmte Deuteriumverteilung in den aus lithiierten Phosphanoxiden $[\text{Li}]\text{-5}$ oder $[\text{Li}_2]\text{-5}$ und Methan-[D]ol oder Deuteriumoxid entstandenen Phosphanoxiden $[\text{D}_n]\text{-5}$ und Mittelwert \bar{n} (vgl. Tab. 9)

α -Lithio-phosphan-oxid	Deuterium-quelle	Temperatur ^{a)} [$^\circ\text{C}$]	$[\text{D}_0]\text{-5}$	$[\text{D}_1]\text{-5}$	$[\text{D}_2]\text{-5}$	$[\text{D}_3]\text{-5}$	$[\text{D}_4]\text{-5}$	\bar{n}
$[\text{Li}]\text{-5a}$	DOMe	-78	8	84	8			1.00
$[\text{Li}_2]\text{-5a}$	DOMe	-78		8	83	7	1	1.99
$[\text{Li}]\text{-5b}$	D_2O	-78	30	45	20	5		1.00
$[\text{Li}]\text{-5b}$	DOMe	-100	8	88	4			1.00
$[\text{Li}_2]\text{-5b}$	DOMe	-100	1	22	58	16	3	2.00
$[\text{Li}_2]\text{-5b} + \text{5b}$	DOMe	-100	30	62	17			0.96
$[\text{Li}]\text{-5d}$	DOMe	-100	2	98				0.98
$[\text{Li}_2]\text{-5d}^{\text{b)}}$	DOMe	-100	1	78	19	2		1.20

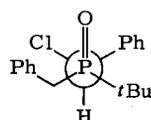
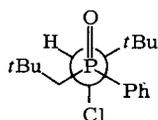
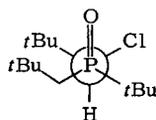
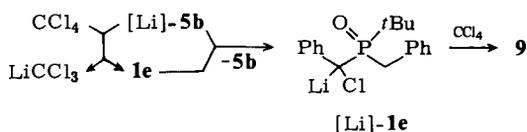
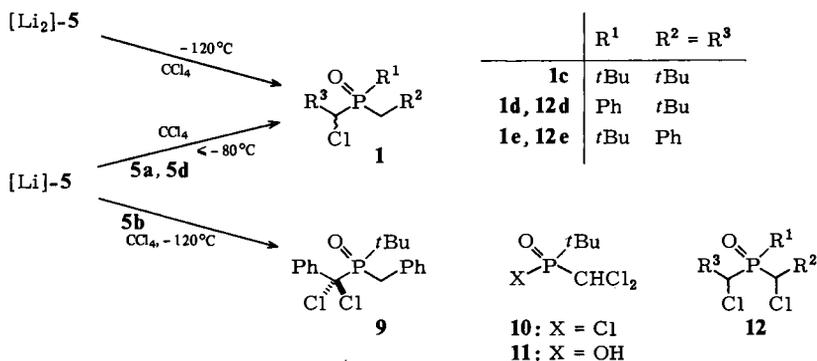
a) Bei der Zugabe von Methan-[D]ol bzw. D_2O . – b) Mit zwei mol *sec*-Butyllithium war unabhängig von der Temperatur der Lithiierung (-78 bzw. -30°C) \bar{n} stets nur 1.2.

α -Chlorphosphanoxide

Tetrabrommethan und Tetrachlormethan halogenieren α -lithiierte Phosphanate bei tiefer Temperatur in guten Ausbeuten²²⁾. Dagegen konnte ein polycyclisches α -Lithiophosphanoxid mit Brom, Iod, Iodbenzol, Iodbenzoldichlorid, 1,2-Dibromethan, *N*-Bromsuccinimid, *N*-Chlorsuccinimid oder 5-Brom-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion *nicht* in das α -Halogenphosphanoxid übergeführt werden²³⁾.

Das lithiierte Phosphanoxid $[\text{Li}]\text{-5b}$ bildete mit Chlor (bei -78°C in Ether oder Tetrahydrofuran oder bei -100°C in Toluol), Brom (bei 0°C in Ether), Iod (bei -78°C in Tetrahydrofuran), *tert*-Butylhypochlorit (bei -78°C oder 25°C in Ether), Hexachlorethan (bei -100°C in Tetrahydrofuran) oder Iodbenzoldichlorid (bei -78°C in Tetrahydrofuran) ebenfalls nicht die erwarteten Substitutionsprodukte. Obwohl die momentane Farbänderung bei Zugabe des Reagenzes auf eine Reaktion hinwies, wurden stets mehr als 80% **5b** wiedergewonnen. $[\text{Li}]\text{-5b}$ und Tetrabrommethan bei -110°C oder $[\text{Li}]\text{-5b}$ und 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexadienon bei -120°C liefern komplexe Gemische, die jedoch noch über die Hälfte aus **5b** bestanden.

Als geeignetes Reagenz erwies sich schließlich Tetrachlormethan bei Temperaturen unterhalb -80°C .



Aus den α -Lithiophosphanoxiden $[\text{Li}]-5a$ und $[\text{Li}]-5d$ entstanden die gesuchten α -Chlorphosphanoxide **1c**⁴⁾ und **1d** in guten Ausbeuten (Tab. 3). Dagegen führte die Reaktion von $[\text{Li}]-5b$ mit Tetrachlormethan im wesentlichen zu drei phosphorhaltigen Substanzen, dem Ausgangsmaterial **5b**, dem α,α -Dichlorphosphanoxid **9** und dem Phosphinsäure-chlorid **10**. Gab man zu $[\text{Li}]-5b$ in Tetrahydrofuran bei -100°C langsam Tetrachlormethan, erhielt man neben ca. 50–60% **5b** bis zu 45% **10**. Dagegen wurde bei inverser Zugabe zu einem großen Überschuß an Tetrachlormethan die Bildung von **5b** zugunsten des α,α -Dichlorphosphanoxids **9** (ca. 63%) fast ganz unterdrückt. Aufgrund des raschen intermolekularen Protonenaustauschs der Phosphanoxide **5** (vgl. Deuterierung) kann die Bildung von **9** gedeutet werden. Danach erfolgt eine rasche Umlithiierung zwischen intermediärem α -Chlorphosphanoxid **1e** und dem eingesetzten $[\text{Li}]-5b$ zu **5b** und $[\text{Li}]-1e$, das mit Tetrachlormethan das Dichlorphosphanoxid **9** bildet. Bei äquimolaren Mengen $[\text{Li}]-5b$ und Tetrachlormethan fand man deshalb auch stets ca. 50% **5b** im Produktgemisch. Das galt auch bei der langsamen Zugabe von überschüssigem Tetrachlormethan. Trichlormethylithium ist also nicht basisch genug, um **5b** zu deprotonieren. Dagegen entstanden bei der Zugabe von $[\text{Li}]-5b$ zu einem Überschuß an Tetrachlormethan nur etwa 5% **5b**, weil das lithiierte Phosphanoxid sofort zu **1e** abreagierte. Dieses wurde von Trichlormethylithium deprotoniert und mit Tetrachlormethan in das Dichlorphosphanoxid **9** übergeführt. Der

Unterschied im Verhalten des Dibenzylphosphanoxids **5b** und der beiden Dineopentylphosphanoxide **5a** und **d** beruht also auf der verschiedenen Acidität der α -Protonen. Für die Dibenzylphosphanoxide gilt wahrscheinlich die Aciditätsreihe: $\text{P}-\text{CCl}-\text{H}$ (**1e**) \geq $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}$ $>$ $\text{P}-\text{CH}_2$ (**5b**).

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Diastereomerenverhältnis (*R,R/S,S,S*)-**1** : (*R,S/S,R*)-**1** der aus [Li]-**5** und [Li₂]-**5** entstandenen α -Chlorphosphanoxide sowie thermodynamisch kontrolliertes Diastereomerenverhältnis (vgl. Tab. 10). Literaturergebnisse stehen in spitzen Klammern

Verb	Schmp. [°C] (Umkrist. aus)	Ausb. (%) und Diastereomerenverhältnis		
		aus [Li]- 5	aus [Li ₂]- 5	im Gleichgewicht
1c ^d	33 – 38 (Subl.)	91 (32:68)	94 ^{a)} (82:18)	(86:14)
1d		86 (58:42)	61 ^{b)} (29:71)	(62:38)
(<i>R,S/S,R</i>)- 1d	170 (Cyclohexan)			
1e			58 (89:11)	(41:59)
(<i>R,R/S,S</i>)- 1e	155 – 157 (Methylcyclohexan)			
(<i>R,S/S,R</i>)- 1e	149 – 150 (Methylcyclohexan)			
9	119 – 120 (Hexan/ Toluol = 4:1)	45		

^{a)} 30% **5a** wurden zurückgewonnen. – ^{b)} Neben den beiden α -Chlorphosphanoxiden **1d** entstanden laut ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, Dublett bei $\delta = 4.49$ mit ²J_{PH} = 1.5 Hz) ca. 21% einer Verbindung, der wir die Struktur eines *meso*- α,α' -Dichlorphosphanoxids **12d** zuschreiben.

Die Isolierung des α -Chlordibenzylphosphanoxids **1e**, die unter den oben genannten Bedingungen nicht möglich ist, gelang nach der Chlorierung des α,α' -dilithiierten Dibenzylphosphanoxids [Li₂]-**5b** mit einem mol Tetrachlormethan. Das zunächst entstehende α -Chlor- α' -lithiophosphanoxid lagert sich dabei wahrscheinlich schnell in das stabilere α,α -disubstituierte [Li]-**1e** um, das aber weniger reaktiv ist und nicht mit [Li₂]-**5b** konkurrieren kann. Auch die beiden doppelt lithiierten Dineopentylphosphanoxide [Li₂]-**5a** und [Li₂]-**5d** ergaben mit einem mol Tetrachlormethan bevorzugt die α -Chlorphosphanoxide **1c** bzw. **1d**. Mit einem Überschuß Tetrachlormethan entstand aus [Li₂]-**5d** ein komplexes Gemisch, daß jedoch noch etwa 50% **1d** enthielt. [Li₂]-**5a** dagegen lieferte auch mit überschüssigem Tetrachlormethan nur **1c**. Offensichtlich verhindert die starke sterische Abschirmung eine doppelte Chlorierung. In jedem Fall mußten die α -Chlorphosphanoxide **1c** – **e**, die aus den Dilithiophosphanoxiden [Li₂]-**5** entstanden, durch Chromatographie gereinigt werden. Verwendete man die einfach lithiierten Phosphanoxide [Li]-**5**, genügte eine Sublimation.

Von den α -Chlorphosphanoxiden **1c** – **e** entstanden stets beide Diastereomere in einem kinetisch kontrollierten Verhältnis (Tab. 3). Basen, wie Kalium-*tert*-butylat (bei **1c**), Natriummethanolat (bei **1d**) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (bei **1e**), die der Acidität der α -Chlorphosphanoxide angepaßt waren, stellten das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren ein. Die Konfigurationszuordnung erfolgte wiederum (siehe oben) aufgrund der Kopplungskonstanten ²J_{PH} unter der Annahme, daß sterische Wechselwirkungen die Stabilität und Vorzugskonformationen bestimmen. Diese kann man nämlich mit den ²J_{PH}-Kopplungskonstanten korrelieren^{4,18}. Für die effektive Größe der Substituenten wurde die Reihenfolge *t*Bu > CH₂R² \approx Cl > Ph

angenommen²⁴). Die thermodynamisch stabileren Diastereomeren der *P*-*tert*-Butyl- α -chlorphosphanoxide **1c** und **1e** zeigen die *kleinere* $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante für ihr Methinproton, das danach die antiperiplanare Stellung zum Sauerstoff bevorzugt. Wir schreiben dem stabileren Diastereomeren von **1c** die (*R,R/S,S*)-Konfiguration, dem von **1e** die (*R,S/S,R*)-Konfiguration zu, da diese bei der gegebenen Konformation sterisch am günstigsten sind. Das Methinproton des stabileren Diastereomeren des *P*-Phenyl- α -chlorphosphanoxids **1d** besitzt dagegen die *größere* $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante und bevorzugt somit eine synclinale Anordnung zum Sauerstoffatom. Für diese ist die (*R,R/S,S*)-Konfiguration am günstigsten. Offensichtlich sind hier andere Faktoren (etwa Dipol-Dipol-Wechselwirkungen $\text{P} \rightarrow \text{O/C} \rightarrow \text{Cl}$) wichtiger als die Größe der Substituenten.

Nebenprodukte der Chlorierung des Dibenzyl-*tert*-butylphosphanoxids **5b**

Anders als die annähernd quantitative Chlorierung der lithiierten Dineopentylphosphanoxide **5a** und **d** ergab die Umsetzung der lithiierten Dibenzylphosphanoxide [Li]-**5b** und [Li₂]-**5b** mit Tetrachlormethan stets mehrere Nebenprodukte (Tab. 4). Das be-

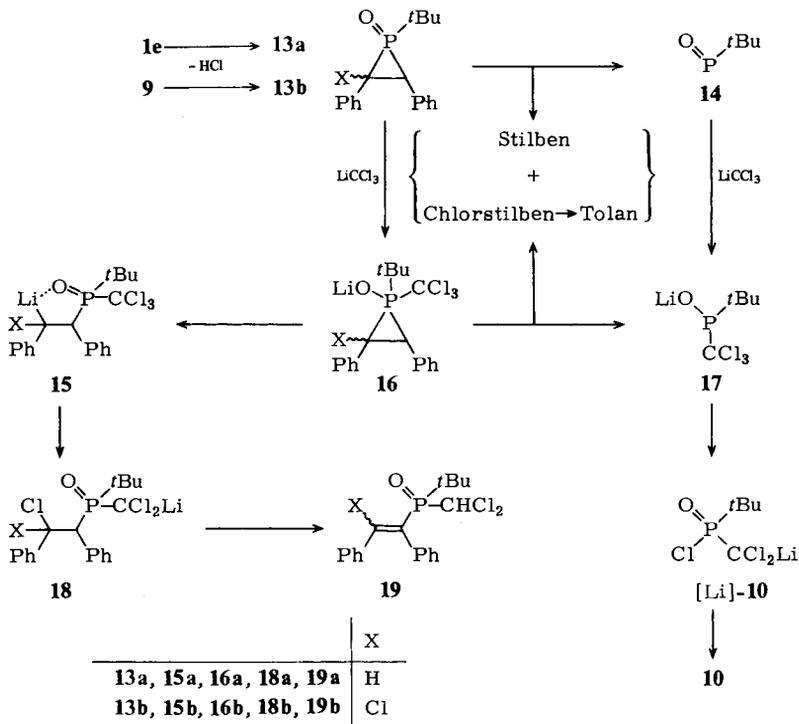
Tab. 4. Aus den lithiierten Dibenzyl-*tert*-butylphosphanoxiden [Li]-**5b** und [Li₂]-**5b** mit Tetrachlormethan erhaltene Phosphorverbindungen und phosphorfreie Folgeprodukte. ¹H-NMR-Spektroskopisch bestimmte Ausbeuten stehen in Klammern

Phosphor- verbindung	Ausgangsverbindung		phosphorfreie Verbindungen	Ausgangsverbindung	
	[Li]- 5b % Ausb.	[Li ₂]- 5b % Ausb.		[Li]- 5b % Ausb.	[Li ₂]- 5b % Ausb.
1e	–	58 (63)	(<i>E</i>)-Stilben	4	0.3
5b	4 (5)	(18)	(<i>Z</i>)-Stilben	0.8	10
9	(63)	–	(<i>E</i>)-Chlorstilben	21	5
10	(23)	(13)	(<i>Z</i>)-Chlorstilben	0.7	0.6
12e	–	<1	Tolan	1	–
(<i>E</i>)- 19a	–	<1			
19b	2	–			

ruhte auf der gegenüber den α -Chlorphosphanoxiden **1c** und **d** erhöhten Acidität der α -Protonen der α -Chlorphosphanoxide **1e** und **9**. Das Produkt aus [Li]-**5b** und Tetrachlormethan enthielt die Phosphorverbindungen **5b**, **9** und **10** im ungefähren Verhältnis 5:70:25 (¹H-NMR). Durch Chromatographie isolierten wir **10** als farbloses viskoses Öl, das noch leicht verunreinigt war und nicht kristallisierte. Mit feuchtem Ether oder wässrigem Methanol erhielt man daraus nach mehreren Wochen farblose Kristalle der Phosphinsäure **11**, deren Struktur durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren bewiesen wurde. Erwartungsgemäß konnte die Phosphinsäure **11** mit Phosphorpentachlorid wieder in das Phosphinsäure-chlorid **10** umgewandelt werden. Weiterhin isolierten wir 2% farblose Kristalle, denen wir aufgrund der IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren – insbesondere wegen der charakteristischen Abspaltung des Fragments CHCl₂ vom Molekülion – die Struktur **19b** zuordnen. Mit der Lösungsmittelfront lief ein farbloses Öl, dessen Zusammensetzung durch gaschromatographischen

Vergleich mit authentischen Substanzen und GC/MS-Kopplung bestimmt wurde. Es enthielt (*E*)- und (*Z*)-Stilben, (*E*)- und (*Z*)-Chlorstilben sowie Tolan. Die Gesamtausbeute an Stilbenen und Tolan betrug 27% und entsprach damit ungefähr der Ausbeute an Phosphinsäure-chlorid **10**, was auf einen gemeinsamen Ursprung dieser Verbindungen deutete.

Schema 1



Mit Ausnahme der Phosphanoxide **5b** und **9** sind alle Reaktionsprodukte von $[\text{Li}]\text{-5b}$ durch eine Gerüstumlagerung entstanden, die über die Phosphiranoxid-Zwischenstufe **13** verlaufen dürfte (Schema 1). **13a** kann in Stilben, **13b** in Chlorstilben und jeweils *tert*-Butylphosphinidenoxid (**14**)⁹ zerfallen, das mit Trichlormethylithium das Phosphinit **17** bildet. Dieses lagert sich in das stabilere λ^5 -Isomere $[\text{Li}]\text{-10}$ um, das dann protoniert wird. Auch eine primäre Addition von Trichlormethylithium an die Phosphiranoxide **13** zu den σ^5, λ^5 -Phosphirane **16** und deren weitere Reaktion zu den gleichen Produkten ist plausibel. Die Ringöffnung von **16b** zu **15b** sowie ein anschließender intramolekularer Chlor-Lithium-Austausch zum stabileren α -Lithiophosphanoxid **18b** erklärt zwanglos die Bildung des Vinylphosphanoxids **19b**. Entsprechende *intermolekulare* Übertragungen von „Cl“ aus Trichlormethylphosphonaten auf lithiorganische Verbindungen sind bekannt²⁵.

Die Reaktion des zweifach lithiierten Phosphanoxids $[\text{Li}_2]\text{-5b}$ mit Tetrachlormethan lieferte neben den Phosphanoxiden **5b** und **1e** ebenfalls das Phosphinsäure-chlorid **10**,

(*E*)- und (*Z*)-Stilben, sowie (*E*)- und (*Z*)-Chlorstilben, allerdings in anderen Mengenverhältnissen (Tab. 4), wie die bevorzugte Bildung des Chlorphosphanoxids **1e** anstelle des Dichlorphosphanoxids **9** erwarten ließ. Daneben konnten bei der Chromatographie in zwei Fraktionen unbekannte Substanzen angereichert werden (Ausbeuten <1%), denen wir aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren die Strukturen **12e** und **19a** zuweisen. Die Menge an Phosphinsäure-chlorid **10** (13%) entsprach wieder etwa der Summe der phosphorfreen Verbindungen. Der in Schema 1 skizzierte Reaktionsablauf dürfte auch hier zutreffen.

Die Umsetzungen der in dieser Arbeit dargestellten α -Halogenphosphanoxide mit Basen werden an anderer Stelle beschrieben^{7,26}.

Wir danken Frau Dr. G. Lange und Herrn Dr. N. Pelz für die Massenspektren, Frau I. Becker und Herrn Dr. G. Phillip für die 90-MHz-¹H-NMR-Spektren und Herrn Dr. W. Buchner für die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.⁴⁾ – Gaschromatographie: Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian. – GC/MS-Kopplung: Gaschromatograph 2700 der Fa. Varian und Massenspektrometer CH7 der Fa. Varian-MAT. – Präparative Schichtchromatographie (PSC): Glasplatten (20 × 100 cm) mit Aluminiumoxid PF₂₅₄₊₃₆₆ oder Kieselgel 60 PF₂₅₄₊₃₆₆ der Fa. Merck. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) der Fa. Merck, Differentialrefraktometer R-400 der Fa. Waters. – Grignard-Reagenzien wurden aus Bromiden oder Chloriden in Ether unter Inertgas hergestellt. Der Gehalt ihrer Lösungen wurde durch Titration mit 0.1 N HCl gegen Phenolphthalein bestimmt. – Der Gehalt von Lösungen lithiumorganischer Verbindungen wurde mit Diphenyllessigsäure bestimmt²⁷. – Tetrachlormethan wurde durch azeotrope Destillation getrocknet.

Dibenzylphosphanoxid wurde in Anlehnung an Lit.²⁸⁾ aus 0.5 mol Diethyl-phosphonat und 2.0 mol Benzylmagnesiumchlorid hergestellt (Ausb. 97%, Schmp. 106–108 °C; Lit.²⁸⁾ 68%, Schmp. 108–110 °C) und quantitativ zu *Dibenzylphosphinsäure* oxidiert (Schmp. 191–193 °C, aus Dimethylsulfoxid; Lit.²⁹⁾ 192 °C). – (*Z*)-1,2-Diphenylethen³⁰⁾ sowie (*E*)- und (*Z*)-1-Chlor-1,2-diphenylethen³¹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Dibenzylphosphinsäure-chlorid (**4**): 2.00 g (8.12 mmol) Dibenzylphosphinsäure und 5.0 g (42 mmol) Thionylchlorid wurden unter Stickstoff 1.5 h bei 40 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde i. Vak. abdestilliert. Der feste Rückstand ergab bei der Sublimation bei 120 °C/2 · 10⁻⁵ Torr 2.09 g (97%) farblose hygroskopische Kristalle mit Schmp. 173–175 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.48 (d, ²J_{PH} = 7.4, CH₂), 7.32 (s, Ph). – Für die Umsetzungen wurde das Rohprodukt mit trockenem Toluol digeriert. Man destillierte i. Vak. das Lösungsmittel vollständig ab, um Reste Thionylchlorid zu entfernen.

Phosphanoxide 5b und 5c. Allgemeine Vorschrift: Zu einer mechanisch gerührten Suspension von **4** in Toluol tropfte man bei –78 °C unter Argon das metallorganische Reagenz und erhitze anschließend zum Sieden. Nach Abkühlen auf 20–25 °C säuerte man mit 2 N HCl an und extrahierte die wäßrige Phase mit Chloroform. Die organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingedampft. **5b** wurde bei 110 °C/4 · 10⁻⁶ Torr sublimiert und aus Toluol kristallisiert. **5c** wurde un-

mittelbar aus Toluol kristallisiert. Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und analytische Daten siehe Tab. 5, Ausbeuten und Schmelzpunkte siehe Tab. 1, spektroskopische Daten siehe Tab. 6, 7 und 8.

Tab. 5. Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung der tertiären Phosphanoxide **5** aus Phosphor-Halogen-Verbindungen und metallorganischen Reagenzien sowie analytische Daten von **5**. Ausbeuten und Schmelzpunkte s. Tab. 1

Verb.	P - Cl-Verb.		Reagenz [mmol] (in ml Ether)	Dauer [h]		Summen- formel (Molmasse)	Elementar- analyse	
	[mmol] (in ml Lösungsmittel)			Zu- gabe	Reak- tion		C	H
5b	4 [125] (700)	<i>t</i> BuMgCl [500] (450)	1.5	1	C ₁₈ H ₂₃ OP (286.4)	Ber. 75.50 Gef. 75.52	8.10 7.97	
5c	4 [67] (250)	PhMgBr [277] (210)	1	2				
5c	4 [58] (200)	PhLi [230] (140 ^a)	2	0.5				
5d	6b [120] (120)	<i>t</i> BuCH ₂ MgBr [240] (160)	0.5	2	C ₁₆ H ₂₇ OP (266.4)	Ber. 72.15 Gef. 72.20	10.22 9.53	

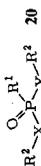
^a) Benzol anstelle von Ether.

Dibenzyl-tert-butylphosphanoxid (5b): MS (70 eV, Tiegeltemp. 30°C): $m/e = 286$ (8%, M⁺), 230 (9, M - C₄H₈), 195 (5, M - C₇H₇), 139 (58, M - C₄H₈, - C₇H₇), 91 (100, C₇H₇), 57 (51, C₄H₉).

Bis(2,2-dimethylpropyl)phenylphosphanoxid (5d): Zu 2,2-Dimethylpropylmagnesiumbromid tropfte man bei -60°C unter Argon und Rühren **6b** in Tetrahydrofuran und erhitzte 2 h zum Sieden. Unter Eiskühlung wurden 120 ml Wasser, dann 12 ml 35proz. Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach Ansäuern mit 2 N HCl wurde die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die organische mit 2 N HCl, 2 N NaOH und Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde bei 120°C/10⁻² Torr sublimiert und kristallisiert. - Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen, analytische Daten und Schmelzpunkte siehe Tab. 1 und 5, spektroskopische Daten siehe Tab. 6, 7 und 8. - MS (70 eV, Tiegeltemp. 40°C): $m/e = 266$ (22%, M⁺), 210 (10, M - C₄H₈), 209 (9, M - C₄H₉), 195 (12, M - C₅H₁₁), 154 (100, M - 2C₄H₈), 139 (45, M - C₅H₁₁, - C₄H₈).

Bromierung des Phosphanoxids 5c: 8.54 g (28.0 mmol) **5c**, 8.96 g (56.0 mmol) Brom, ca. 0.2 g 2,2'-Azobis[2-methylpropanitril] und 0.1 g Phosphorpentachlorid wurden in 200 ml Tetrachlormethan im abgeschmolzenen Rohr 20 h auf 150°C erhitzt. Die Mischung wurde in 200 ml Dichlormethan gelöst. Man wusch mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das Öl wurde durch Säulenchromatographie (1.3 kg Kieselgel, Ether/Pentan = 3:1) aufgetrennt. ¹H-NMR-Spektroskopisch identische Fraktionen (je 200 ml) wurden vereinigt und kristallisiert: Fraktion 1-6: 6.88 g (53%) *Bis(bromphenylmethyl)phenylphosphanoxid meso(1)-2c*: (R,R/S,S)-**2c** = 50:50 mit Schmp. 164-171°C. 0.40 g wurden dreimal aus Toluol/Methylcyclohexan umkristallisiert und ergaben 0.13 g *meso(1)-2c* mit Schmp. 197-200°C. - MS (70 eV, Tiegeltemp. 122°C): $m/e = 464$ (5%, M⁺), 385, 383 (37, M - Br), 304 (11, M - 2Br), 214 (35, M - Br, - C₇H₆Br), 171, 169 (100, C₇H₆Br). Fraktion 9 + 10: 0.64 g (5%) *meso(2)-2c* mit Schmp. 184-187°C. - MS (70 eV, Tiegeltemp. 150°C): $m/e = 464$ (10%, M⁺), 385, 383 (39, M - Br), 304 (28, M - 2Br), 214 (39, M - Br, - C₇H₆Br), 171, 169 (100, C₇H₆Br). Fraktion 7 + 8 ergaben gemeinsam mit den Mutterlaugen der anderen Fraktionen 1.16 g (9%) *meso(1)-2c*: *meso(2)-2c*: (R,R/S,S)-**2c** = 23:40:37

Tab. 6. Chemische Verschiebungen δ_H und δ_P [ppm] und (in runden Klammern) Kopplungskonstanten J_{PH} [Hz] in den 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Phosphanoxide und α -Halogenphosphanoxide der allgemeinen Formel **20** in [D]Chloroform. Literaturwerte stehen in spitzen Klammern



Verb.	R ¹	X	H _A	H _B	J _{AB} [Hz]	Y	R ²	δ_P
5b	<i>t</i> Bu	CH ₂	3.06 (12.3)	2.94 (11.7)	14.7	CH ₂	Ph	7.1–7.4 7.2(13)
(<i>R,R/S,S</i>)- 1e	<i>t</i> Bu	CH ₂	3.20 (12.6)	3.34 (10.3)	14.7	4.90 CHCl (9.4)	Ph	7.2–8.0
(<i>R,S/S,R</i>)- 1e	<i>t</i> Bu	CH ₂	3.34 (15.9)	3.44 (8.7)	15.0	5.14 CHCl (5.1)	Ph	7.2–7.7
9	<i>t</i> Bu	CH ₂	3.81 (16.4)	3.56 (7.2)	15.3	CCl ₂	Ph	7.1–7.6 7.9–8.1
5d^{a)}	Ph	CH ₂	1.89 (12.8)	1.78 (7.4)	14.9	CH ₂	<i>t</i> Bu	1.0 35.1
			1.93 (12.8)	1.73 (7.8)	15.2			1.0 (0.6) 34.8(16)
(<i>R,R/S,S</i>)- 1d^{b)}	Ph	CH ₂	2.10 (13.9)	2.18 (8.1)	15.2	3.93 CHCl (9.0)	<i>t</i> Bu	1.02, 1.06 (0.6)
(<i>R,S/S,R</i>)- 1d^{c)}	Ph	CH ₂	2.50 (15.9)	2.11 (7.9)	15.3	3.56 CHCl (4.0)	<i>t</i> Bu	0.99, 1.13 (0.6)
5c	Ph	CH ₂	3.32 (13.9)			CH ₂	Ph	7.13
8	Ph	CH ₂	3.72 (14.3)	3.50 (12.7)	14.5	5.03 CHBr (6.1)	Ph	7.19, 7.22
<i>meso</i> (<i>l</i>)- 2c	Ph	CHBr	5.30 (5.2)			CHBr	Ph	7.2–7.3
(<i>R,R/S,S</i>)- 2c	Ph	CHBr	5.68 (9.9)			5.90 CHBr (1.4)	Ph	7.0–7.5
<i>meso</i> (<i>l</i>)- 2c	Ph	CHBr	5.48 (5.4)			CHBr	Ph	7.2–7.4

a) In Dichlormethan. – b) In Tetrachlormethan. – c) In [D]Chloroform/[D₆]Benzol = 40:60.

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ_C [ppm] und (in eckigen Klammern) Kopplungskonstanten J_{PC} [Hz] in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Phosphano-oxide und α -Halogenphosphanoide der allgemeinen Formel 20. Die Zuordnung der Signale wurde durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert. Die Signale der Phenyl- bzw. *tert*-Butylkohlenstoffatome sind in der Reihenfolge quart. C, *o*-C, *m*-C, *p*-C bzw. quart. C, CH_2 angegeben. Literaturangaben stehen in spitzen Klammern

Verb.	X	Y	R ¹	R ²	X-R ²	Y-R ²
5b	CH ₂	32.5 [56.6]	tBu	33.5, 24.9 [64.7]	Ph	132.7, 129.9, 128.4, 126.5 [7.4], [5.2], [2.2], [2.2]
(R,R/S,S)-1e	CH ₂	30.7 54.7 [56.6] [54.4]	tBu	35.6, 25.9 [62.5]	Ph	131.7, 130.2, 128, 126.8 [8.1], [4.4], [2.2]
5d	CH ₂	45.5 [67.7]	Ph	137.0, 130.7, 128.3, 130.8 [89.0], [8.1], [11.0], ?	<i>t</i> Bu	32.2 [4.4]
	[6]	<45.1 <[68]		136.7, 130.5, 128.1, 130.7 [90], [9], [11], [2]		31.5 [6.6]
(R,S/S,R)-1d	CH ₂	39.5 68.1 [66.2] [66.2]	Ph	135.5, 131.1, 128.3, 131.5 [90.5], [8.8], [11.0], [2.2]	<i>t</i> Bu	32.1, 31.3 [3.7], [7.4]
5c	CH ₂	37.4 [63.2]	Ph	131.1, 131.0, 128.2, 131.6 [94.1], [8.8], [10.3], ?	Ph	131.5, 129.9, 128.4, 126.7 [8.1], [5.2], [2.2], [2.9]
8	CH ₂	34.8 45.5 [66.2] [63.2]	Ph	128.5, 132.3, 128.1, 132.4 [98.5], [8.1], [11.8], [3.7]	Ph	130.6, 129.8, 128.5, 127.1 [8.1], [4.4], [2.9], [3.7]
meso(1)-2c	CHBr	43.2 [66.9]	Ph	a)	Ph	133.5, 130.1, 128.6, 128.9 [4.7], [5.9], [2.9], [2.2]
(R,R/S,S)-2c	CHBr	43.7 44.5 [69.1] [68.4]	Ph	a)	Ph	a)

a) Signale von 127.6 bis 133.8 ppm; eine Zuordnung war nicht möglich.

als teilweise kristallisiertes Öl. Durch Eluieren mit Essigester erhielt man 0.84 g (8%) *Benzyl(bromphenylmethyl)phenylphosphanoxid* (**8**) mit Schmp. 188–190°C (Zers.). Analytische Daten siehe Tab. 11, spektroskopische Daten siehe Tab. 6, 7 und 8.

Tab. 8. IR-Frequenzen [cm^{-1}] (KBr) der Phosphanoxide **5** und α -Halogenphosphanoxide **1**, **2**, **8** und **9**

Verb.	<i>t</i> Bu	P=O	P–Ph	P– <i>t</i> Bu	C–Hal
5b	1247, 1222	1174		832	
5c		1185	1438, 1026		
5d	1242	1180	1436, 1003		
(<i>R,S/S,R</i>)- 1d	1243	1180	1438, 997		703
(<i>R,R/S,S</i>)- 1e	1237	1173		823	692
(<i>R,S/S,R</i>)- 1e	1248, 1225	1167		826	700
2c		1195	1436, 1001		515
8		1197	1438, 997		489, 506
9	1238, 1221	1183		833	694

Lithiierung der Phosphanoxide 5. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension oder Lösung von **5** in 25 ml Tetrahydrofuran wurde bei tiefer Temp. unter Argon und Rühren eine Lösung von *n*-Butyllithium (ca. 1.5 M) oder *sec*-Butyllithium (ca. 1.0 M) gegeben. Die gelbe oder orangefarbene Lösung wurde abgekühlt und nach 5 min mit Deuteriumoxid oder Methan-[D]ol entfärbt. Anschließend wurde 2 N HCl zugespritzt oder Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach Erwärmen auf 20–25°C wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand kristallisiert. Der Deuteriumgehalt wurde massenspektrometrisch bestimmt. Da bei **5b** eine exakte Auswertung aufgrund starker ($M - 1$)-Signale nicht möglich war, wurde die Isotopenverteilung unter der vereinfachten Annahme bestimmt, daß das Verhältnis der Intensitäten von M^+ und $M - 1$ in den deuterierten und nicht deuterierten Phosphanoxiden $[D_n]$ -**5b** gleich sei. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 9, die Ergebnisse in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 9. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse bei der Lithiierung der Phosphanoxide **5** und anschließenden Deuterierung der α -Lithiophosphanoxide. Deuteriumverteilung s. Tab. 2

Phosphan-oxid [mmol]	Alkyl-lithium [mmol]	Lithiierung		Deuterierung		% Ausb.	Schmp. [°C]
		Temp. [°C]	Dauer [min]	D-Quelle [mmol]	Temp. [°C]		
5a [1.0]	<i>s</i> BuLi [1.05]	–78	15	DOMe [12]	–78	85	124–125
5a [1.0]	<i>s</i> BuLi [2.05]	–78	25	DOMe [12]	–78	83	124–125
5b [3.0]	<i>n</i> BuLi [3.0]	–78	5	DOMe [12]	–100	92	160–161
5b [3.0]	<i>n</i> BuLi [3.0]	–78	40	D ₂ O [28]	–78	91	159–160
5b [1.5]	<i>n</i> BuLi [3.0]	–30	10	DOMe [12]	–100	90	158–160
5d [2.0]	<i>s</i> BuLi [2.0]	–78	5	DOMe [10]	–100	93	133–135
5d [2.0]	<i>s</i> BuLi [4.0]	–30	60	DOMe [25]	–100	91	132–135
5d [2.0]	<i>s</i> BuLi [4.0]	–78	45	DOMe [15]	–100	92	131–135

Umsetzung von [Li₂]-5b mit 5b: Zu einer Suspension von 0.286 g (1.00 mmol) **5b** in 20 ml Tetrahydrofuran gab man unter Rühren und Argon bei –30°C 2.0 ml (2.02 mmol) *sec*-Butyllithium in 2-Methylbutan. Nach 15 min wurde die gelbe Lösung auf –100°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.286 g (1.00 mmol) **5b** in Tetrahydrofuran nach weiteren 10 s mit 0.5 ml

Methan-[D]ol versetzt. In die farblose Lösung wurde Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Hexan kristallisiert: Man erhielt 0.56 g (98%) mit Schmp. 159–160°C. Massenspektrometrisch bestimmte Isotopenverteilung siehe Tab. 2.

α -Chlorphosphanoxide **1d**, **1e** und **9**. *Allgemeine Vorschrift: Methode A:* Zu einer gekühlten Lösung des lithiierten Phosphanoxids $[\text{Li}_n]\text{-5}$ ($n = 1, 2$) gab man mit einer Spritze Tetrachlormethan. – *Methode B:* Die Lösung von $[\text{Li}_n]\text{-5}$ in Tetrahydrofuran wurde aus einem gekühlten Tropftrichter zu einer auf dieselbe Temp. gekühlten Lösung von Tetrachlormethan in Tetrahydrofuran getropft. – *Aufarbeitung:* Nach der Reaktionszeit wurde die tiefrote Lösung durch Zugabe von Methanol und 2 N HCl oder durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas entfärbt. Nach Erwärmen auf 20–25°C wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde entweder sublimiert (**1d**) oder chromatographiert. Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und analytische Daten siehe Tab. 10 und 11, Schmelzpunkte und Diastereomerenverhältnis siehe Tab. 3.

Tab. 10. Reaktionsbedingungen und Produkte bei der Chlorierung der α -lithiierten Phosphanoxide $[\text{Li}]\text{-5}$ und $[\text{Li}_2]\text{-5}$ mit Tetrachlormethan. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Diastereomerenverhältnisse s. Tab. 3

$[\text{Li}_n]\text{-5}$ [mmol] <in ml THF>	Methode	mmol CCl_4 <in ml THF>	Temp. [°C]	Dauer [min]	Produkt
$[\text{Li}]\text{-5b}$ [15.0] <150>	B	650 <500>	–120	80	9
$[\text{Li}_2]\text{-5b}$ [30.0] <500>	A ^{a)}	30.0 <70>	–120	80	1e
$[\text{Li}]\text{-5d}$ [20.0] <250>	B	1300 <125>	–80	60	1d
$[\text{Li}_2]\text{-5d}$ [2.5] <25>	A	2.5 <5>	–110	5	1d

^{a)} Die CCl_4 -Lösung wurde aus einem auf –120°C gekühlten Tropftrichter zugegeben.

Tab. 11. Analytische Daten der α -Halogenphosphanoxide **1d**, **1e**, **2c**, **8** und **9**

$(R,S/S,R)\text{-1d}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClOP}$ (300.8)	Ber. C 63.88 H 8.71 Gef. C 63.70 H 8.37
$(R,R/S,S)\text{-1e}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClOP}$ (320.8)	Ber. C 67.39 H 6.91 Gef. C 67.13 H 7.05
<i>meso</i> (1)- 2c	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{OP}$ (464.1)	Ber. C 51.76 H 3.69 Br 34.43 Gef. C 51.60 H 3.82 Br 34.14
<i>meso</i> (2)- 2c	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{OP}$ (464.1)	Ber. C 51.76 H 3.69 Br 34.43 Gef. C 51.91 H 3.83 Br 34.06
8	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrOP}$ (385.2)	Ber. C 62.35 H 4.71 Br 20.74 Gef. C 62.68 H 4.74 Br 20.64
9	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{OP}$ (355.2)	Ber. C 60.86 H 5.95 Gef. C 60.58 H 6.18

Benzyl-tert-butyl(chlorphenylmethyl)phosphanoxid (1e): Durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Ethylacetat, siehe unten) erhielt man 41% $(R,R/S,S)\text{-1e}$, 9% $(R,R/S,S)\text{-1e}$: $(R,S/S,R)\text{-1e}$ = 44:56 und 8% $(R,S/S,R)\text{-1e}$. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 68°C): $m/e = 320$ (15%, M^+), 285 (7, M – Cl), 263 (4, M – C_4H_9), 195 (70, M – $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}$), 139 (100, M – $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}$, – C_4H_8), 91 (84, C_7H_7).

(1-Chlor-2,2-dimethylpropyl)(2,2-dimethylpropyl)phenylphosphanoxid (1d)

a) Das aus $[\text{Li}]\text{-5d}$ erhaltene Rohprodukt wurde bei 130°C/10^{–5} Torr an einen auf –78°C gekühlten Finger destilliert. Das bei Raumtemp. flüssige Destillat erstarrte nach wenigen Minuten:

5.18 g (86%) (*R,R/S,S*)-**1d**: (*R,S/S,R*)-**1d** = 58:42. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 38 °C): m/e = 300 (13%, M^+), 285 (23, $M - CH_3$), 265 (7, $M - Cl$), 244 (18, $M - C_4H_8$), 195 (50, $M - C_5H_{10}Cl$), 188 (97, $M - 2C_4H_8$), 139 (100, $M - C_5H_{10}Cl, - C_4H_8$).

b) Das aus $[Li_2]$ -**5d** erhaltene Rohprodukt wurde durch PSC (Kieselgel, Ether/Pentan = 5:1) getrennt. Durch Kristallisation des Diastereomerengemisches (0.46 g, 61%) erhielt man 0.143 g (19%) (*R,R/S,S*)-**1d**.

Benzyl-tert-butyl(dichlorphenylmethyl)phosphanoxid (9): Durch Säulenchromatographie (500 g Kieselgel, Ethylacetat) und Kristallisation eines aus $[Li]$ -**5b** entstandenen Rohproduktes erhielt man 2.40 g (45%) **9**. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 75 °C): m/e = 354 (0.4%, M^+), 319 (0.5, $M - Cl$), 284 (0.4, $M - 2Cl$), 263 (0.5, $M - C_7H_7$), 195 (66, $M - C_7H_5Cl_2$), 139 (95, $M - C_4H_8, - C_7H_5Cl_2$), 91 (100, C_7H_7), 57 (83, C_4H_9).

Nebenprodukte der Chlorierung von 5b. Umsetzung von [Li]-5b mit Tetrachlormethan

a) Das aus 9.0 mmol $[Li]$ -**5b** erhaltene Rohprodukt enthielt laut 1H -NMR-Spektrum 51% **5b**, 9% **9** und 28% **10** und wurde durch PSC (Aluminiumoxid/Ether) getrennt und mit Dichlormethan eluiert. R_F 0.15: 1.06 g (41%) **5b** (aus Toluol, 1H -NMR, Misch.-Schmp. 159–160 °C). – R_F 0.5: Aus 5 ml Petroether (50–70 °C) kristallisierten bei –20 °C 0.16 g (5%) **9**. – R_F 0.7: Gelbes Öl, das **10** enthielt [1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.50 (d, $^3J_{PH}$ = 19.4 Hz, tBu), 6.27 (d, $^2J_{PH}$ = 6.4 Hz, $CHCl_2$)] neben Verunreinigungen [Signale bei 1.4 und 7.1 ppm]. Das Öl wurde in 2 ml feuchtem Ether gelöst und auf –78 °C gekühlt. Nach 14 d hatte sich ein farbloses Öl abgeschieden, das beim Erwärmen auf 20–25 °C kristallisierte. Aus Pentan bei –20 °C erhielt man 0.436 g (22%) *tert-Butyl(dichlormethyl)phosphinsäure (11)* als farblose Nadeln mit Schmp. 161–162 °C. – IR (KBr): 2900–2000 (OH), 1241 (tBu), 1173 (P=O), 970 (P–OH), 828 (P– tBu), 660, 639 cm^{-1} (C–Cl). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.33 (d, $^3J_{PH}$ = 16.3 Hz, tBu), 5.80 (d, $^2J_{PH}$ = 3.9 Hz, $CHCl_2$), 12.6 (s, OH). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 70 °C): m/e = 205 (2%, M^+), 149 (0.4, $M - C_4H_8$), 121 (7, $M - CHCl_2$), 65 (7, $M - C_4H_8, - CHCl_2$), 57 (100, C_4H_9).

$C_5H_{11}Cl_2O_2P$ (205.0) Ber. C 29.29 H 5.41 Gef. C 29.77 H 5.43

Eine Lösung von **11** in $CDCl_3$ reagierte bei 20–25 °C unter Gasentwicklung mit Phosphor-pentachlorid. Das 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthielt nur die Signale von **10**.

b) Das aus 6.0 mmol $[Li]$ -**5b** erhaltene Rohprodukt enthielt laut 1H -NMR-Spektrum 5% **5b**, 63% **9** und 23% **10** und wurde durch PSC (Kieselgel, Ethylacetat/Hexan = 2:3) in 4 Fraktionen getrennt, die man mit Dichlormethan eluierte. R_F 0: 0.07 g (4%) **5b**. – R_F 0.3: Nach Kristallisation aus Toluol/Hexan bei –20 °C erhielt man 0.045 g (2%) *tert-Butyl(2-chlor-1,2-diphenylethyl)(dichlormethyl)phosphanoxid (19b)* als farblose Kristalle mit Schmp. 195–198 °C. – IR (KBr): 1605 (C=C), 1216, 1174 (tBu , P=O), 815 (P– tBu), 658, 645, 631 cm^{-1} (C–Cl). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.52 (d, $^3J_{PH}$ = 16.6 Hz, tBu), 6.87 (d, $^2J_{PH}$ = 9.8 Hz, $CHCl_2$), 7.15 (s) und 7.1–7.3 (m, 2Ph). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 92 °C): m/e = 400 (4%, M^+), 365 (4, $M - Cl$), 344 (7, $M - C_4H_8$), 317 (9, $M - CHCl_2$), 261 (18, $M - C_4H_8, - CHCl_2$), 179 (100, $C_{14}H_{11}$), 57 (59, C_4H_9). – R_F 0.6: Aus einem Gemisch von **9** und **10** kristallisierten in Hexan bei –20 °C 0.60 g (28%) **9**. – R_F 0.95: 0.34 g eines leicht gelben Öls, dessen Zusammensetzung (Tab. 4) gaschromatographisch (3 m Stahlsäule mit 10proz. SE 30 auf Chromosorb W, 230 °C) durch Vergleich der Retentionszeiten und Zusatz der authentischen Substanzen unter der Annahme gleicher Brennwerte bestimmt wurde.

Umsetzung von [Li]₂-5b mit Tetrachlormethan: Das aus 30.0 mmol $[Li_2]$ -**5b** erhaltene Rohprodukt (9.62 g, Tab. 10) enthielt laut 1H -NMR-Spektrum **5b**, (*R,R/S,S*)-**1e**, (*R,S/S,R*)-**1e** und **10** im Verhältnis 19:60:8:13 und wurde über eine Säule (1300 g Kieselgel, Ethylacetat) chromatographiert. Fraktionen (je 100 ml) mit gleichem 1H -NMR-Spektrum wurden vereinigt: Fraktion 1–4 ergab 0.96 g gelbes Öl, dessen Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt wurde

(Tab. 4, vgl. voranstehenden Versuch). – Fraktion 5–7 ergab 0.91 g gelbes Öl, das neben ca. 20% Verunreinigungen **10** enthält ($^1\text{H-NMR}$). Das Öl wurde in wäßrigem Methanol gelöst. Nach 4 Wochen destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand mit 50 ml Hexan, aus dem sich farblose Kristalle mit Schmp. 158–161 °C abschieden. Aus Toluol/Hexan erhielt man 0.39 g (6%) **11** mit Schmp. 161–162 °C. – Fraktion 8 ergab 0.08 g (0.8%) farbloses Öl, das neben ca. 20% Verunreinigungen (*R,R/S,S*)-*tert*-Butylbis(chlorphenylmethyl)phosphanoxyd (**12e**) enthält. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.07 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 14.0 Hz, *t*Bu), 5.48 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 3.0 Hz, CHCl), 5.79 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 11.0 Hz, CHCl), 7.0–7.2 (m, 2Ph). – Fraktion 13 + 14 lieferte 0.07 g (0.6%) farbloses Wachs, das neben ca. 25% Verunreinigungen (*E*)-*tert*-Butyl(dichlormethyl)(1,2-diphenylethenyl)phosphanoxyd (**19a**) enthält. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 15.8 Hz, *t*Bu), 6.33 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 8.0 Hz, CHCl_2), 7.0–7.7 (m, 2Ph), 8.03 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 19.2 Hz, Vinyl-CH). – Fraktion 19–25: 3.95 g (41%) (*R,R/S,S*)-**1e** (aus Methylcyclohexan, Tab. 3, 11). – Fraktion 26–30: 0.85 g (9%) (*R,R/S,S*)-**1e**: (*R,S/S,R*)-**1e** = 44:56 mit Schmp. 123–143 °C. – Fraktion 31–33: 0.73 g (8%) (*R,S/S,R*)-**1e** (aus Methylcyclohexan, Tab. 3).

- 1) ^{1a}) 13. *Mittteil.*: Lit.⁹⁾. – ^{1b}) Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von M. Heuschmann, Univ. Würzburg 1979.
- 2) Zusammenfassungen: A. S. Kende, *Org. React.* **11**, 261 (1960); D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, 1. Aufl., S. 243, Academic Press, New York und London 1965; A. A. Akhrem, T. K. Ustyynyuk und Yu. A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **39**, 732 (1970); W. H. Saunders jr. und A. F. Cockerill, *Mechanisms of Elimination Reactions*, 1. Aufl., S. 581, Wiley, New York 1973; P. J. Chenier, *J. Chem. Educ.* **55**, 286 (1978), und Lit.^{3b)}.
- 3) Zusammenfassungen: ^{3a}) L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **1**, 209 (1968); *Int. J. Sulfur Chem.* **C 7**, 73 (1972); *Org. React.* **25**, 1 (1977); S. W. Schneller, *Int. J. Sulfur Chem.* **8**, 579 (1973); P. D. Magnus, *Tetrahedron* **33**, 2019 (1977). – ^{3b}) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **3**, 281 (1970).
- 4) H. Quast und M. Heuschmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 977; *Angew. Chem.* **90**, 921 (1978); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **17**, 867 (1978).
- 5) P. Burns, G. Capozzi und P. Haake, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 925.
- 6) K. A. Petrov, V. A. Chazov, I. V. Pastukhova und N. N. Bogdanov, *Zh. Obshch. Khim.* **46**, 1256 (1976) [*Chem. Abstr.* **85**, 94451c (1976)]; K. A. Petrov, V. A. Chazov, T. S. Erokhina und I. V. Pastukhova, ebenda **46**, 2494 (1976) [*Chem. Abstr.* **86**, 89951g (1977)].
- 7) H. Quast und M. Heuschmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 390; siehe auch Lit.¹⁰⁾.
- 8) A. J. Fry und L.-L. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 645.
- 9) H. Quast und M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **115**, 901 (1982).
- 10) E. W. Koos, J. P. Vander Kooi, E. E. Green und J. K. Stille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1085.
- 11) E. S. Kozlov, A. I. Sedlov und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 519 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 88590r (1972)]; G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1269, und Lit.^{18a)}.
- 12) ^{12a}) M. Fild, R. Schmutzler und S. C. Peake in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, 1. Aufl., Bd. 4, S. 155, und zwar S. 169, Wiley, New York 1972. – ^{12b}) ebenda S. 156, 158.
- 13) A. P. Stewart und S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1263.
- 14) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuël, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 (1926).
- 15) L. Maier in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 1, Wiley, New York 1972; H. R. Hays und D. J. Peterson, ebenda, Bd. 3, S. 341; vgl. auch P. Cannone, G. B. Foscolos und G. Lemay, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 155; **1979**, 4383.
- 16) G. Singh und G. S. Reddy, *J. Org. Chem.* **44**, 1057 (1979).
- 17) B. Mathieu, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1977. Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Regitz für diese Ergebnisse.
- 18) ^{18a}) T. H. Chan und K. T. Nwe, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4815. – ^{18b}) K. Moedritzer und P. A. Berger, *J. Org. Chem.* **42**, 2023 (1977).
- 19) H. Quast, B. Müller, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **115**, 1525 (1982).

- ²⁰) Siehe z. B. R. T. Arnold und S. T. Kulenovic, *J. Org. Chem.* **43**, 3687 (1978); L. van der Wolf und H. J. J. Pabon, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 72 (1977); F. M. Laskovics und E. M. Schulman, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 759; G. Morel, R. Seux und A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1865; J. P. Marino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 861, und dort zit. Lit.; R. Block, *Synthesis*, **1978**, 140; E. S. Huyser, ebenda **1970**, 7; C. Walling und J. Kjellgren, *J. Org. Chem.* **34**, 1487 (1969); A. Roedig in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 13, und zwar S. 37 sowie S. 712, Thieme, Stuttgart 1960.
- ²¹) J. I. G. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Academic Press, New York und London 1980.
- ²²) P. Savignac und P. Coutrot, *Synthesis* **1976**, 197; J. Petrova, P. Coutrot, M. Dreux und P. Savignac, ebenda **1975**, 658; P. Coutrot, C. Laurencu, J. Petrova und P. Savignac, ebenda **1976**, 107.
- ²³) J. P. Albarella und T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **43**, 4338 (1978).
- ²⁴) H. Förster und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 443 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 429 (1977); C. A. Kingsbury, *J. Chem. Educ.* **56**, 431 (1979).
- ²⁵) P. Coutrot, C. Laurencu, J. F. Normant, P. Perriot, P. Savignac und J. Villieras, *Synthesis* **1977**, 615; J. Villieras, P. Perriot und J. F. Normant, ebenda **1975**, 458; P. Savignac, M. Dreux und P. Coutrot, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 609; D. Seyferth und R. S. Marmor, *J. Organomet. Chem.* **59**, 237 (1973).
- ²⁶) M. Heuschmann und H. Quast, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁷) W. G. Kofron und L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- ²⁸) R. C. Miller, J. S. Bradley und L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5299 (1956).
- ²⁹) E. A. Letts und R. F. Blake, *Trans. Roy. Soc. Edin.* **35**, 527 (1890) [*J. Chem. Soc.* **58**, 766 (1890)].
- ³⁰) R. E. Buckles und N. G. Wheeler, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4**, 857 (1963).
- ³¹) T. W. J. Taylor und A. R. Murray, *J. Chem. Soc.* **1938**, 2078.

[43/82]