

3-Aryl- λ^3 -phosphorine, 3-Aryl- λ^5 -phosphorine, 3-Aryl- λ^4 -phosphorinium-Salze

Gottfried Märkl*, Klaus Hock und Dieter Matthes

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 5. Mai 1982

Die durch Reaktion von *tert*-Butyldi(1-propinyl)phosphan (3) mit (Brommethyl)ketonen 4 erhältlichen 4-*tert*-Butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromide 6 werden zu den 4-*tert*-Butyl-2-methyl-6-R-1,4-oxaphosphorin-4-oxiden 7 hydrolysiert, die durch säurekatalysierte Aldolkondensation in die 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-5-R-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide 1 übergeführt werden. Bei deren Umsetzung (R = Ar) mit Silicochloroform entstehen die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine 11, deren Konstitution durch Umwandlung in die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-fluor(1-methoxy)- λ^5 -phosphorine 12 bzw. 13 bewiesen wird. Die spektroskopischen Eigenschaften lassen die Annahme zu, daß das 1-*tert*-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (11a) in polaren Solventien im Gleichgewicht mit dem 1-*tert*-Butyl-3-phenyl- λ^4 -phosphorinium-chlorid (18a) mit 4-bindigem Phosphor, K. Z. 3, vorliegt. – Der Mechanismus der Bildung der 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine 11 wird diskutiert. Er wird mit der Umwandlung von 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin-1-oxid (14a) in 11a mit Silicochloroform bewiesen. – Die Thermolyse der 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine 11 bei 250–300°C liefert die 3-Aryl- λ^3 -phosphorine 2, die sich mit Hg(OAc)₂/Methanol zu den 3-Aryl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorinen 21 oxidieren lassen. – Die IR-, UV-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren der einzelnen Verbindungsklassen werden diskutiert, die hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektren einiger λ^5 -Phosphorine und der λ^3 -Phosphorine werden nach LAOCOON-LAME bzw. DAVINS gerechnet.

3-Aryl- λ^3 -phosphorins, 3-Aryl- λ^5 -phosphorins, 3-Aryl- λ^4 -phosphorinium Salts

By reaction of *tert*-butyldi(1-propynyl)phosphane (3) with (bromomethyl)ketones 4 the 4-*tert*-butyl-2-methyl-4-(1-propynyl)-6-R-4*H*-oxaphosphorin-4-ium bromides 6 are obtained, which are degraded by hydrolysis to the 4-*tert*-butyl-2-methyl-6-R-1,4-oxaphosphorin 4-oxides 7. These oxides undergo an acid-catalyzed aldol-condensation to form the 1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-5-R-3(2*H*)-phosphorinone 1-oxides 1. Compounds 1 (R = Ar) react with silicochloroform to give the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1-chloro- λ^5 -phosphorins 11, the structure of which is proved by transformation into the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1-fluoro(1-methoxy)- λ^5 -phosphorins 12 and 13, respectively. The spectroscopic properties indicate that in polar solvents 1-*tert*-butyl-1-chloro-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (11a) forms an equilibrium with 1-*tert*-butyl-3-phenyl- λ^4 -phosphorinium chloride (18a) with 4-bonding phosphorus, coordination number 3. – The mechanism of the formation of 3-aryl-1-*tert*-butyl-1-chloro- λ^5 -phosphorins 11 is discussed. It is proved by the reaction of 1-*tert*-butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin 1-oxide (14a) with silicochloroform by which 11a is formed. – Thermolysis of the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1-chloro- λ^5 -phosphorins 11 at 250–300°C affords the 3-aryl- λ^3 -phosphorins 2, which form the 3-aryl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorins 21 by oxidative alkoxylation with Hg(OAc)₂/methanol. – The IR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR and, mass spectra of the various classes of compounds are discussed, the high-resolution ¹H NMR spectra of

some λ^5 -phosphorins and of the λ^3 -phosphorins are calculated according to LAOCOON-LAME and DAVINS, respectively.

Allgemein anwendbare Synthesen für λ^3 -Phosphorine sind auf wenige Syntheseprinzipien beschränkt. 2,4,6-Tri- und höhersubstituierte λ^3 -Phosphorine sind durch Umsetzung der entsprechenden Pyryliumsalze mit $P(CH_2OH)_3$ /Pyridin¹⁾, mit $P(SiMe_3)_3$ /Acetonitril²⁾ bzw. mit PH_3/H^+ in *n*-Butanol³⁾ zugänglich.

Durch den Sn/P-Austausch in 1,4-Dihydrostanninen können das unsubstituierte Phosphorin⁴⁾, in 4-Stellung monosubstituierte Phosphorine⁵⁾ und – in beschränktem Umfang – in 2-Stellung monosubstituierte λ^3 -Phosphorine⁶⁾ dargestellt werden.

Eine allgemeine Synthese in 4-Stellung monosubstituierter λ^3 -Phosphorine nimmt ihren Ausgang von den aus den 1,1-Dibutyl-1,4-dihydro-4-methoxy-4-R-stanninen durch Ummetallierung mit *n*-BuLi erhältlichen (1*Z*,4*Z*)-1,5-Dilithio-3-methoxy-3-R-1,4-pentadienen⁷⁾.

Wir berichten hier über eine erste allgemeine Synthese in 3-Stellung monosubstituierter λ^3 -Phosphorine **2** durch Umsetzung von 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-5-R-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxid (**1**) mit Silicochloroform und anschließende Thermolyse der Reaktionsprodukte.

Über diese Synthese wurde bereits in einer Kurzmittteilung berichtet⁸⁾, inzwischen haben wir die Anwendungsbreite der Methode sowie den Mechanismus der Umwandlung von **1** in **2** untersucht.

1. Synthese der 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-5-R-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1**

Die Synthese der Phosphorinon-1-oxide **1** nimmt ihren Ausgang von dem durch Umsetzung von *tert*-Butyldichlorphosphan⁹⁾ mit (1-Propinyl)magnesiumbromid in 70–80proz. Ausbeute erhältlichen *tert*-Butyldi(1-propinyl)phosphan (**3**). Die Synthese schließt sich eng an die Methode von *Voskuil* und *Arens*¹⁰⁾ zur Darstellung von (1-Alkynyl)phosphanen an.

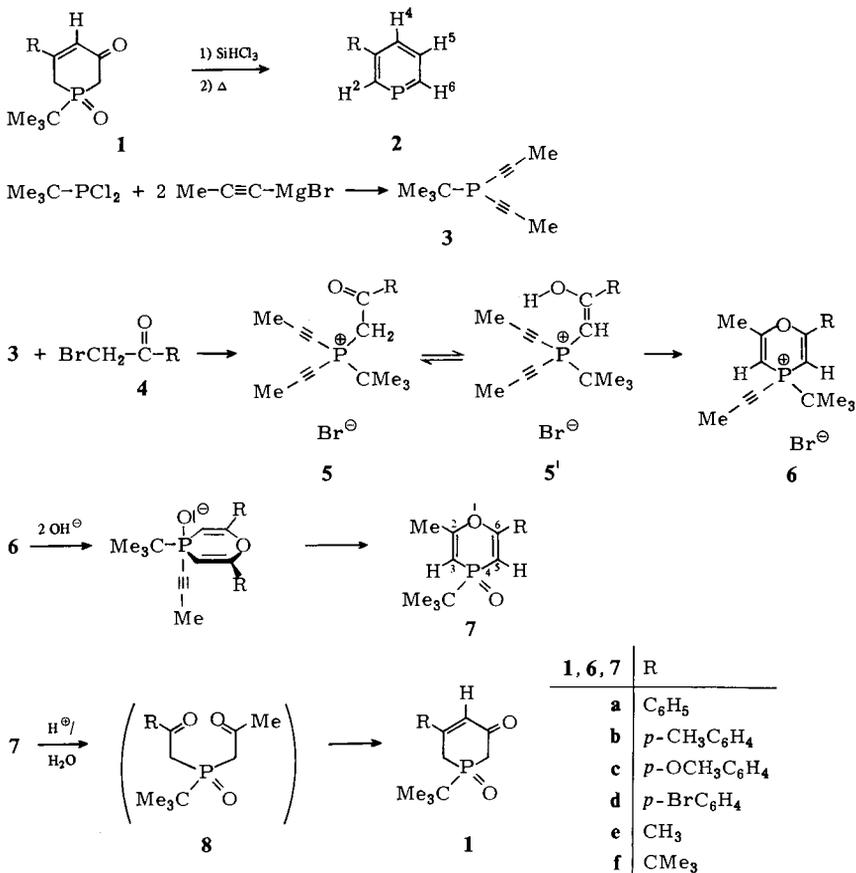
Das Di(1-propinyl)phosphan **3** reagiert mit den (Brommethyl)ketonen **4** in Chloroform bereits bei Raumtemperatur zu den 4-*tert*-Butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromiden **6** (Tab. 1). Die Ringschlußreaktion, die insbesondere von *Simalty* und Mitarbb.¹¹⁾ an den (1-Alkynyl)diphenylphosphanen untersucht wurde, ist das Ergebnis der nucleophilen Addition der enolischen Hydroxylgruppe in 5' an die durch den Phosphonium-Phosphor in ihrem elektrophilen Charakter stark aktivierte Dreifachbindung.

Die 4*H*-1,4-Oxaphosphorin-4-ium-bromide **6** unterliegen beim Erhitzen mit 20proz. wäßriger Natronlauge in Ethanol (v/v = 3:2) glatt dem Abbau zu den 4-*tert*-Butyl-2-methyl-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-oxiden **7**. Dieser eindeutige, regiospezifische Phosphoniumsalzabbau resultiert daraus, daß das Propinyl-Carbanion die beste carbanionische Abgangsgruppe darstellt und der Heterocyclus in der pentakoordinierten, trigonal-bipyramidalen Zwischenstufe ohne Ringspannung zwei äquatoriale Positionen einnehmen kann.

Die Oxaphosphorinoxide **7** sind farblose, kristalline Substanzen, deren spektroskopische Daten mit der angenommenen Konstitution übereinstimmen (Tab. 2).

Die Oxaphosphorinoxide **7** unterliegen als reaktive Bis-vinylether leicht der H^+ -katalysierten Etherspaltung, bei ihrer Umsetzung mit konz. wäßriger Salzsäure in siedendem Ethanol werden allerdings nicht die erwarteten Diketone **8** erhalten. Der Etherspaltung schließt sich unmittelbar eine H^+ -katalysierte, intramolekulare Aldolkondensation zu den 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-5-R-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxiden **1** an.

Für die Diketone **8** als Zwischenstufe spricht, daß Oxaphosphorine, die keine zur Aldolkondensation befähigten Alkylsubstituenten enthalten, z. B. 4-*tert*-Butyl-2,6-diphenyl-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-oxid, glatt zu den entsprechenden Diketonen gespalten werden¹²⁾.



Bei Verkürzung der Reaktionszeit der H⁺-katalysierten Etherspaltung läßt sich auch aus den Oxaphosphorinoxiden **7** das zur Aldolkondensation befähigte Diketon **8** neben wenig **1** erhalten; z. B. aus **7f** das Diketon **8f**, R = C(CH₃)₃, neben wenig **1f**.

Die Aldolkondensation **8** → **1** wird durch die Phosphanoxid-Funktion deutlich beeinflusst. Das aus **7a** durch Reduktion mit SiHCl₃ erhältliche 4*H*-1,4-Oxaphosphorin geht unter den zu **1** führenden Reaktionsbedingungen nur die Etherspaltung zu dem **8** entsprechenden Diketophosphan, nicht mehr hingegen die anschließende Aldolkondensation ein¹³⁾. Dies ist umso bemerkenswerter, als in den Oxiden **8** die die Aldolkondensation zu **1** einleitende H⁺-katalysierte Enolisierung von -CO-CH₃ gegenüber der Enolisierung von >P(O)-CH₂-CO- mit der wesentlich acideren CH₂-Gruppe benachteiligt ist und darüber hinaus im Phosphan das >P-CH₂-CO-Enolisierungsgleichgewicht weiter auf der Ketoseite liegen sollte als im Oxid.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der 4-*tert*-Butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-6-R-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromide **6**

Verb. Ausb. [%] Schmp. [°C]	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (J_{PH})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), 60 MHz [ppm]		IR (KBr) [cm^{-1}]		
		$\equiv \text{C}-\text{CH}_3$ (J_{PH}) $= \text{C}-\text{CH}_3$	Vinyl-H (J_{PH}) Aryl-H	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H}, \text{Aryl})$
6a	1.40 (d) (21 Hz)	2.20 (d) (5 Hz) 2.55 (s)	6.45 (d) (7 Hz) 7.35–8.00 (m)	2100 (w) 2200 (vs)	1610 (vs)	3020 (w); 3050 (w)
6b	1.59 (d) (21 Hz)	2.20 (d) (4 Hz) 2.55 (s)	6.58 (d) (8 Hz) 7.38 (d), 7.91 (d), AB-Spektrum: $J_{\text{AB}} =$ 8 Hz; $p\text{-CH}_3$: 7.91 (d)	2100 (w) 2200 (vs)	1620 (vs)	3030 (vw); 3060 (vw)
132–133						
6c	1.54 (d) (20 Hz)	2.20 (d) (4 Hz) 2.52 (s)	6.54 (d) (7 Hz) 7.50 (d), 7.56 (d), AB-Spektrum: $J_{\text{AB}} =$ 8 Hz; $p\text{-OCH}_3$: 3.80 (s)	2100 (w) 2200 (vs)	1620 (vs)	3030 (w); 3050 (m)
95 138–139						
6d	1.38 (d) (21 Hz)	2.16 (d) (5 Hz) 2.48 (s)	6.20–6.80 (m) 7.62 (d), 7.79 (d), AB-Spektrum: $J_{\text{AB}} =$ 10 Hz	2100 (w) 2200 (vs)	1633 (vs)	3020 (vw); 3040 (vw)
219–221						
6e	1.30 (d) (20 Hz)	2.30 (d) (5 Hz) 2.39 (s)	5.69 (d) (5 Hz)	2100 (w) 2200 (vs)	1640 (vs)	3020 (vw); 304 (w)
87 214–215						
6f	1.47 (d) (21 Hz)	2.26 (d) (5 Hz) 2.38 (s)	5.33 (d) (8 Hz)	2200 (vs)	1630 (vs)	3000 (w); 3060 (vw)
63 177–178						

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der 4-*tert*-Butyl-2-methyl-6-*R*-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-oxide 7

Verb. Ausb. [%] Schmp. [°C]	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($^2J_{\text{PH}}$)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), 60 MHz [ppm]		IR (KBr) [cm^{-1}]	
		= C-CH ₃ Aryl-H	H^3 ($^2J_{\text{PH}}$; $J_{\text{H}_3/\text{H}_5}$) H^5 ($^2J_{\text{PH}}^a$)	$\nu(\text{C}=\text{H})$ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{P}=\text{O})$
7a 52 168–169	1.08 (d) (18 Hz)	2.20 (s)	5.28 (2 d) (4 Hz; $\approx 3-4$ Hz)	3020 (w)	1625 (vs)
		7.20–7.80 (m)	5.90 (2 d) (5 Hz)	1280 (s)	1160 (s)
7b 80 168–169	1.20 (d) (16 Hz)	2.25 (s); 7.09 (d); 7.50 (d); AB-System: $J_{\text{AB}} = 8$ Hz; <i>p</i> -CH ₃ : 2.40 (s)	5.40 (2 d) (6 Hz; $\approx 3-4$ Hz) 5.90 (2 d) (4 Hz)	3020 (w) 1295 (m)	1630 (vs)
		0.90 (d) (16 Hz)	5.30 (2 d) (4 Hz; $\approx 3-4$ Hz) 5.65 (2 d) (4 Hz)	3040 (m) 1300 (vs)	1130 (s) 1165 (s)
7d 66 212	1.00 (d) (16 Hz)	2.15 (s)	5.38 (2 d) (4 Hz; 3 Hz)	3020 (w)	1640 (vs)
		7.46 (s)	5.88 (2 d) (4 Hz)	1290 (m)	1170 (m)
7e 62 106–107	1.10 (d) (16 Hz)	2.15 (s)	4.72 (d) (5 Hz)	3000 (w)	1640 (vs)
		7.15 (d); AB-System: $J_{\text{AB}} = 8$ Hz; <i>p</i> -OCH ₃ : 3.75 (s)		3040 (vw) 1280 (m)	1180 (s)
7f 71 95–96	1.10 (d) (13 Hz)	2.15 (s)	5.45 (m)	3000 (vw)	1625 (vs)
		2.30 (s)	R = C(CH ₃) ₃ :	3020 (w) 1275 (s)	1160 (s)

a) Bei nahezu gleichen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PH}}$ und $J_{\text{H}_3/\text{H}_5}$ fallen die beiden Dubletts zu Pseudotripletts zusammen.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-5-*R*-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1**

Verb. Ausb. [%] Schmp. [°C]	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (J_{PH})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), 60 MHz [ppm] Ring- CCH_2 <i>R</i>	$\text{V}_{\text{Vinyl-H}}$ ($^4J_{\text{PH}}$)	$\nu(\text{C}=\text{H})$	IR (KBr) [cm^{-1}]	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$
1a 75 145–146	1.25 (d) (16 Hz)	3.00–3.60 (m) 7.49 (s)	6.55 (d) (2 Hz)	3010 (w)	1590 (s)	1645 (vs)	1645 (vs)	1140 (vs) 1180 (vs)
1b 90 157–158	1.28 (d) (16 Hz)	3.00–3.40 (m) 7.22 (d), 7.40 (d) AB-System: $J_{\text{AB}} =$ 8 Hz; $p\text{-CH}_3$: 2.40 (s)	6.58 (d) (2 Hz)	3020 (vw)	1590 (s)	1650 (vs)	1650 (vs)	1170 (s)
1c 50 146–147	1.20 (d) (16 Hz)	3.15 (m) 7.19 (d), 7.35 (d) AB-System: $J_{\text{AB}} =$ 8 Hz; $p\text{-OCH}_3$: 3.95 (s)	6.60 (d) (2 Hz)	3030 (w)	1590 (s)	1645 (vs)	1645 (vs)	1135 (vs) 1170 (vs)
1d 85 165–168	1.21 (d) (15 Hz)	3.20 (m) 7.32 (d), 7.44 (d) AB-System: $J_{\text{AB}} =$ 8 Hz	6.45 (d) (2 Hz)	3030 (w)	1545 (m) 1585 (s)	1665 (vs)	1665 (vs)	1170 (vs) 1140 (s)
1e 65 145–146	1.15 (d) (16 Hz)	2.50–3.15 (m) CH_3 : 2.12 (d)	6.10 (q) $J_{\text{CH}_3/\text{H}} = 2$ Hz	3020 (w)	1610 (s)	1640 (vs)	1640 (vs)	1160 (vs) 1190 (s)
1f 50 123–124	1.17 (d) (16 Hz)	2.50–3.10 (m) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.18 (s)	6.18 (d) (2 Hz)	3040 (w)	1590 (s)	1640 (vs)	1640 (vs)	1120 (vs) 1140 (s)

Die 1,6-Dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1** (Tab. 3) sind farblose, kristalline Substanzen; im *IR-Spektrum* liegen, in Übereinstimmung mit der Konstitution α,β -ungesättigter Ketone, die Carbonylbanden $\nu(\text{CO})$ für R = Alkyl bei 1640 cm^{-1} , für R = Aryl bei $1645 - 1665\text{ cm}^{-1}$.

In den *Massenspektren* von **1** besitzen die Fragmente $[\text{M} - \text{CO}]^{++}$, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ und $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CO}]^{++}$ die größte relative Häufigkeit.

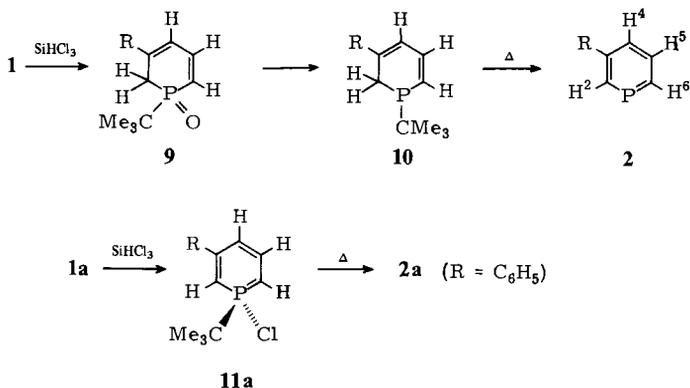
Die 1,6-Dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1** sind polyfunktionelle Systeme, neben der α,β -ungesättigten Ketofunktion besitzen sie reaktive Methylengruppen in 2- und 6-Stellung; durch die Allylstruktur in 4,5,6-Stellung weist auch Position 4 Methylenreaktivität auf. Über die Indolisierung der Phenylhydrazone von **1** sowie über die Kupplung von **1** mit Diazoniumsalzen in 2- und 4-Stellung zu den Bisazofarbstoffen wurde bereits berichtet^{14,15)}.

2. 3-Aryl- λ^5 -phosphorine, 3-Alkyl- λ^5 -phosphorine, 3-Aryl- λ^4 -phosphorinium-Salze

2.1. 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine durch Umsetzung der 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1** mit Silicochloroform

Bei der Umsetzung von **1** (R = Aryl) mit Silicochloroform in siedendem Benzol und anschließender direkter Thermolyse ($250 - 280^\circ\text{C}$) der Reaktionsprodukte entstehen die 3-Arylphosphorine **2**. Wir hatten angenommen⁸⁾, daß neben der Reduktion des Phosphanoxids auch die Carbonylgruppe durch SiHCl_3 reduziert wird und **1** in das Dien **10** übergeht, das dann zum λ^3 -Phosphorin **2** thermolysiert wird.

Die Reihenfolge der Reduktionsschritte **1** \rightarrow **9** \rightarrow **10** wurde willkürlich gewählt. Für die Annahme dieses Mechanismus sprach insbesondere die Tatsache, daß die Thermolyse von 1,2- und 1,4-Dihydrophosphorinen mit *tert*-Butyl- oder Benzyl-Resten als geeigneten Abgangsgruppen am Phosphanphosphor eine allgemeine Synthese von λ^3 -Phosphorinen darstellt, für die von uns bereits mehrere Beispiele beschrieben wurden^{16,17)}.



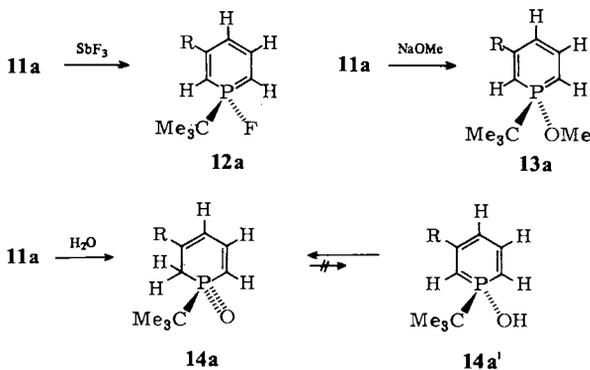
Wir konnten nunmehr zeigen, daß bei der direkten Destillation des Umsetzungsproduktes von **1a** mit SiHCl_3 bei 0.05 Torr ohne vorherige Thermolyse ein schwach gelbes,

kristallines Produkt erhalten wird, bei dem es sich auf Grund analytischer, chemischer und spektroskopischer Befunde um das 1-*tert*-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**11a**) handeln muß.

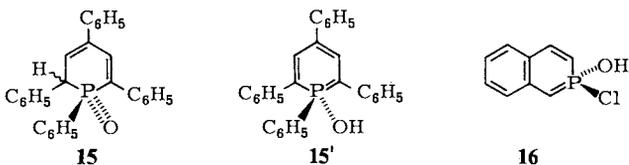
Die glatte Thermolyse von **11a** bei 250 – 280 °C zum λ^3 -Phosphorin **2a** beweist, daß diese λ^5 -Phosphorine die Zwischenstufe bei der Bildung der Phosphorine **2** aus **1** sind.

2.2. Chemie des 1-*tert*-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorins (**11a**)

Die Umsetzung von **11a** mit SbF_3 in absol. Benzol liefert durch $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ -Austausch glatt das 1-*tert*-Butyl-1-fluor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**12a**) in 41proz. Ausbeute als farblose, ölige Flüssigkeit.



11a, 12a, 13a, 14a: R = C_6H_5



Diese Umwandlung verläuft analog der von *Dimroth* beschriebenen Überführung von 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin in das entsprechende 1,1-Difluor- λ^5 -phosphorin¹⁸⁾. Über die spektroskopischen Daten von **12a** wird unten gesondert berichtet.

Die Umsetzung von **11a** mit Natriummethanolat in absol. Methanol bei 25 °C liefert in 58proz. Ausbeute das 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**13a**) als schwach gelbe kristalline Verbindung.

Bei der Hydrolyse von **11a** in wasserhaltigem Chloroform entsteht – wahrscheinlich durch Tautomerisierung des primär gebildeten 1-Hydroxy- λ^5 -phosphorins **14a'** – das 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin-1-oxid (**14a**).

Die Bildung der **14a**-Isomeren, 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-5-phenylphosphorin-1-oxid und 1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-3-phenylphosphorin-1-oxid, kann durch die spektrosko-

pischen Daten von **14a** ausgeschlossen werden. Für **14a** spricht insbesondere die langwellige UV-Absorption [Ethanol, $\lambda_{\max} = 224 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12300$), 311 nm ($\epsilon = 6700$)].

Das Oxid **14a** wird auch aus **1a** durch Reduktion mit LiAlH_4 erhalten. Bei der Aufarbeitung wird das erwartete Carbinol direkt zu **14a** dehydratisiert.

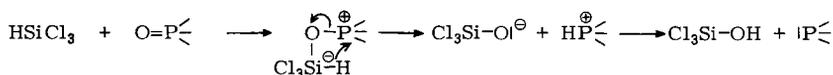
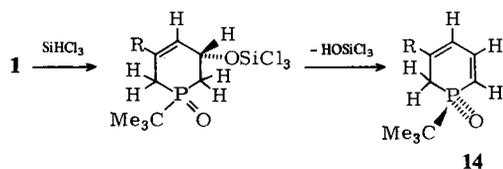
Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung von **14a** in Abhängigkeit vom Solvens (CDCl_3 , C_6D_6) läßt in keinem Fall auf die Existenz des zu **14a** tautomeren 1-Hydroxy- λ^5 -phosphorins **14a'** schließen.

Der Befund, daß 1,2-Dihydro-1,2,4,6-tetraphenylphosphorin-1-oxid (**15**) mit dem 1-Hydroxy- λ^5 -phosphorin **15'** im Gleichgewicht steht¹⁹) und 2-Chlor-2-hydroxy-2-phosphanaphthalin (**16**) als λ^5 -Phosphorin vorliegt²⁰), kann noch nicht befriedigend interpretiert werden.

2.3. Überlegungen zum Mechanismus der Bildung der 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine **11** aus **1** und Silicochloroform

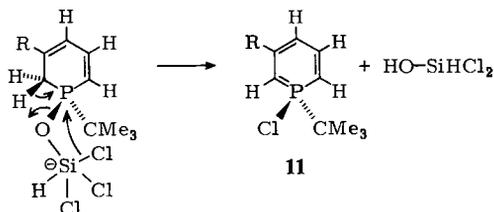
Nachdem bewiesen wurde, daß bei der Umsetzung von **1** mit SiHCl_3 die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine **11** gebildet werden, stellt sich die Frage nach den Mechanismen der Umwandlung der $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ in die $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und der $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})\text{<}$ in die $-\text{CH}=\text{P}(\text{Cl})\text{<}$ -Funktion sowie nach der Reihenfolge dieser Umwandlungen.

Über Reduktionen der Carbonylgruppe mit SiHCl_3 , Hexachlordisilan oder Hexachlordisiloxan wurde unseres Wissens bislang nicht berichtet, es findet sich aber eine Analogie in der Reduktion von Ketocarbonylgruppen mit Zinnhydriden²¹). Man kann demnach annehmen, daß der Addition des SiHCl_3 an die Carbonylgruppe die Eliminierung von $^-\text{OSiCl}_3$ oder direkt von HOSiCl_3 folgt.



Für die Reduktion von Phosphanoxiden mit Silicochloroform in Abwesenheit von Aminen, die bei offenkettigen Oxiden unter Retention verläuft, wurde von *Horner* und Mitarb.²²) die nucleophile Addition des Phosphanoxid-Sauerstoffs an SiHCl_3 und anschließender Hydridtransfer vorgeschlagen. Beim Übergang eines Protons vom Phosphoniumsalz auf das Silanolat entsteht das Phosphan neben dem Trichlorsilanol.

Dieser Mechanismus kann im Fall der Bildung von **11** aus **1** nicht wirksam werden. Bei der Ausbildung der $\text{>C}=\text{P}(\text{Cl})\text{<}$ -Bindung aus $\text{>CH}-\text{P}(\text{O})\text{<}$ handelt es sich nicht um eine Reduktion der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung, in **1** und **11** hat der Phosphor die gleiche formale Oxidationszahl. Zur Bildung der 1-Chlor- λ^5 -phosphorine **11** muß im SiHCl_3 -Addukt ein Cl^{\ominus} auf den Phosphor entsprechend der nachstehenden Formulierung übertragen werden.

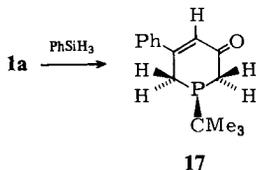


Diese Umpolung des Reduktionsmechanismus setzt allerdings voraus, daß die Ausbildung der $\rightarrow\text{P}=\text{C}<$ -Doppelbindung des 5-bindigen Phosphors, Koordinationszahl 4, thermodynamisch begünstigt ist.

Dies ist nur dann der Fall, wenn damit die Bildung eines mesomeriestabilisierten λ^5 -Phosphorins verbunden ist, d. h. daß die Bildung der 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-R-phosphorin-1-oxide **14** durch Reduktion der Ketofunktion vor der Reaktion des Silicochloroforms an der P=O-Bindung stattfinden muß.

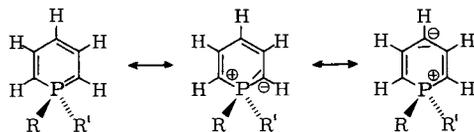
Für diese Annahme spricht die Umsetzung von 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin-1-oxid (**14a**) mit Silicochloroform. Nach 15stdg. Reaktionszeit mit überschüssigem Silicochloroform wird das kristalline λ^5 -Phosphorin **11a** bei der Destillation im Hochvakuum in 34proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Umsetzung von **1a** mit Phenylsilan in siedendem Toluol wird die Ketocarboxylgruppe nicht angegriffen und es findet eine ausschließliche Reduktion des Phosphanoxids zu dem 1,6-Dihydro-3(2*H*)-phosphorinon **17** statt²³.



2.4. Spektroskopie der λ^5 -Phosphorine **11**, **12** und **13**

Die Bindungsverhältnisse in den λ^5 -Phosphorinen wurden vielfach diskutiert²⁴, sie lassen sich am einfachsten als cyclisch konjugierte, mesomeriestabilisierte Phosphanalkylene beschreiben, deren mesomere Ylidstrukturen erhöhte π -Elektronendichten in 2-, 4- und 6-Stellung erwarten lassen.



Die Frage, ob der 5-bindige Phosphor, K. Z. 4, in diesen Systemen eine Konjugationssperre ist, ist für diese Interpretation unerheblich.

Die der Ylid-Ylen-Mesomerie entsprechende hohe π -Elektronendichte in 2,6- und in geringerem Maße in 4-Stellung wird durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der λ^5 -Phosphorine deutlich.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfahren die Signale der Ringprotonen H^2 , H^6 gegenüber denen von H^3 , H^5 eine drastische Hochfeldverschiebung, Tab. 4 zeigt dies für die wichtigsten, bislang bekannten Substitutionsmuster der λ^5 -Phosphorine.

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der λ^5 -Phosphorine

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
	H^2 , H^6	H^3 , H^5	$^2J_{\text{PH}}$	$^3J_{\text{PH}}$
1-Methoxy-1-phenyl-4-R- λ^5 -phosphorine ²⁵⁾	4.67 – 4.88 (d) 4.82 – 4.99 (d)	6.92 – 7.53 (d) 7.46 – 7.57 (d)	9.0 – 12.0	34.0 – 42.0
1- <i>tert</i> -Butyl-1-methoxy-4-R- λ^5 -phosphorine ²⁵⁾	4.58 – 4.78 (d) 4.70 – 4.97 (d)	7.02 – 7.55 (d) 7.38 – 7.91 (d)	10.0 – 10.4	32.0 – 34.0
1,1-Dialkoxy-2,4,6-tri-phenyl- λ^5 -phosphorine ²⁶⁾	–	7.30 – 8.00 (d)	–	35.0 – 40.0
1,1-Dihalogen-2,4,6-tri-phenyl- λ^5 -phosphorine ²⁷⁾	–	7.23 – 7.83 (d)	–	44.0 – 50.0

Aus den mitangegebenen PC-Kopplungskonstanten geht hervor, daß auch diese für die λ^5 -Phosphorine sehr charakteristische Werte aufweisen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-*tert*-Butyl-1-methoxy- λ^5 -phosphorin **13a** (Tab. 5, Abb. 1) sind die nach LAOCOON-LAME berechneten δ -Werte für die Ringprotonen H^2 , H^4 , H^5 , H^6 und die Kopplungskonstanten für die zum Phosphor α -, β - und γ -ständigen Ringprotonen in Übereinstimmung mit den Werten der 2,4,6-Triaryl- λ^5 -phosphorine^{26,27)}, der 4-Aryl(alkyl)- λ^5 -phosphorine²⁵⁾ und des λ^5 -Phosphorins²⁸⁾ mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkylthio- und Aminosubstituenten am Phosphor (Tab. 4).

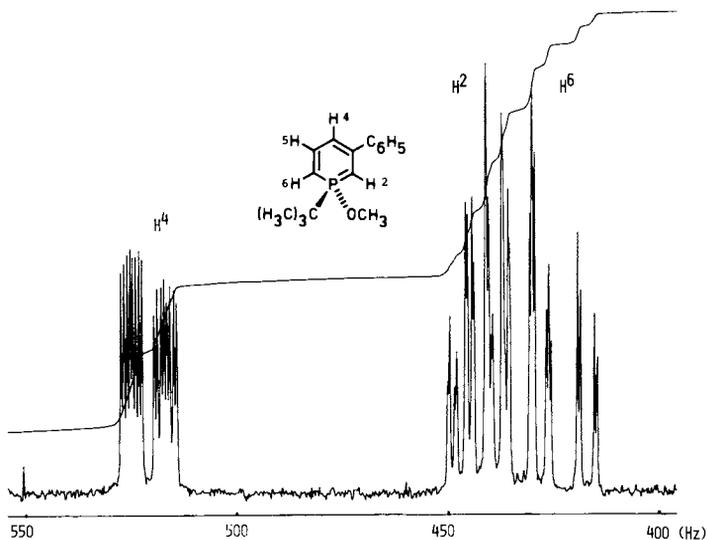


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum (90 MHz, CDCl_3) der Ringprotonen H^2 , H^4 und H^6 von 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**13a**)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1-*tert*-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorins **11a** zeigen die Protonen H^2 , H^4 , H^5 , H^6 hingegen nicht die für λ^5 -Phosphorine charakteristischen Signale. Statt dessen beobachtet man ein breites, unaufgelöstes Signal bei 5.70–6.40 ppm (Abb. 2a), das wir auf die Ausbildung eines schnellen Gleichgewichts zwischen **11a** und dem 1-*tert*-Butyl- λ^4 -phosphorinium-chlorid **18a** zurückführen.

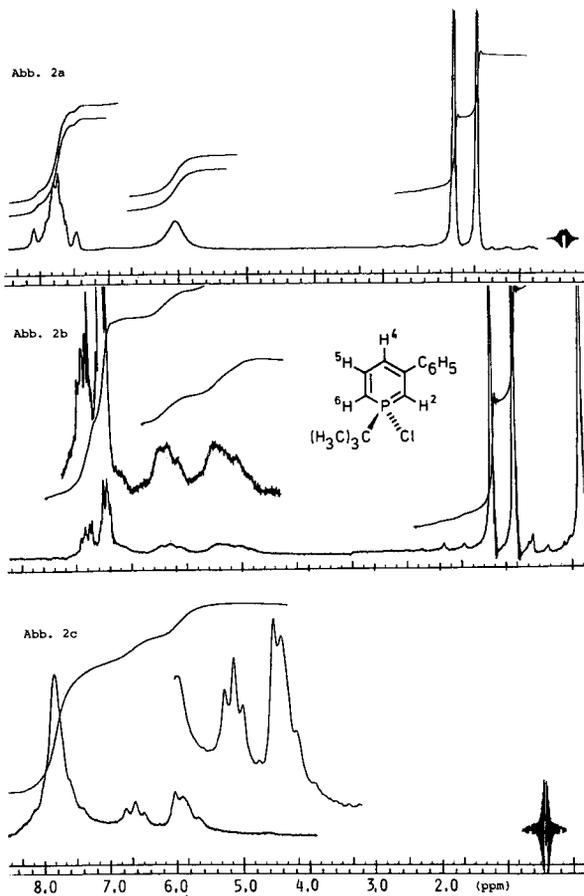


Abb. 2a. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-*tert*-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**11a**) in CDCl_3

Abb. 2b. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11a** in $[\text{D}_6]$ Benzol

Abb. 2c. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11a** in CDCl_3 bei -107°C

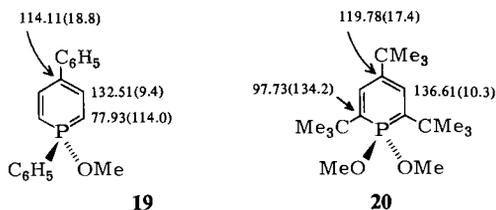
Im λ^5 -Phosphorin **11** tragen die Positionen 2, 6 und 4 δ^- -Ladungen, die z. B. in **11a** eine Hochfeldverschiebung von H^2 , H^6 nach 4.94–5.67 ppm und von H^4 nach 6.09–6.45 ppm bewirken, während H^5 bei tiefem Feld ($\delta = 7.06$ – 7.51) beobachtet wird. Für die λ^4 -Phosphorinium-Salze ist im Hinblick auf die mesomeren Strukturen mit δ^+ -Ladungen in 2,6- und 4-Stellung eine deutliche Tieffeldverschiebung für H^2 , H^6 und H^4 zu erwarten.

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3) der λ^2 -Phosphorine **11a**, **12a**, **13a** und **21**. Zum Vergleich wurden die Werte von 1-Methoxy-1,4-diphenyl- λ^2 -phosphorin (**19**) mit aufgenommen

Verb.	Chemische Verschiebungen δ (ppm), (Kopplungskonstante J (Hz))									
	C^2 (PC^2)	C^6 (PC^6)	C^3 (PC^3)	C^4 (PC^4)	C^5 (PC^5)	C^7 (PC^7)	$\text{C}^8 - \text{C}^{10}$ —	OCH_3 (PC)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (PC)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
11a	78.93 (95.07)	77.82 (96.25)	151.80 (9.39)	107.32 (30.52)	139.31 (9.34)	143.17 (14.09)	127.12 127.84 128.37	—	40.10 (92.73)	26.18
12a ^{a)}	75.43 (115.03)	74.55 (116.20)	152.63 (14.09)	105.24 (15.23)	140.00 (15.26)	144.59 (15.26)	126.63 127.82 128.81	—	32.36 (103.30)	25.43
13a	70.54 (106.81)	69.68 (107.99)	152.78 (14.09)	100.66 (17.60)	140.39 (17.61)	144.80 (14.04)	127.07 127.17 128.16	49.46 (7.04)	32.25 (103.30)	25.40
21	75.46 (139.20)	75.07 (143.68)	154.13 (7.04)	101.85 (19.95)	141.15 (5.87)	143.94 (17.61)	127.12 127.54 128.37	52.52 (2.35)	—	—
19	77.93 (113.85)	77.93 (113.85)	132.51 (9.34)	114.11 (21.13)	132.51 (9.34)	131.07	128.11 139.00 135.83	49.22	—	—

a) $^2J_{\text{F}/\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 39.91 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{F}/\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 3.72 \text{ Hz}$.

deutliche Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale von C^2 , C^6 – weniger ausgeprägt von C^4 – gegenüber C^3 , C^5 beobachtet. Dies wird nachstehend an zwei Beispielen, 1-Methoxy-1,4-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**19**)²⁵ und 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin (**20**)²⁹, verdeutlicht (die Werte in Klammern sind die PC-Kopplungskonstanten).



In Tab. 6 sind die δ - und J_{PC} -Werte der ^{13}C -NMR-Spektren von **11a**, **12a** und **13a** zusammengestellt, zum Vergleich wurden die Werte von 1-Methoxy-1,4-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**19**) und 1,1-Dimethoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**21**) mitaufgenommen.

Das Spektrum des 1-Chlor- λ^5 -phosphorins **11a** zeigt gegenüber dem von **12a** und **13a** ebenfalls charakteristische Abweichungen.

Während die chemischen Verschiebungen von C^3 und C^5 von **11a** weitgehend mit denen von **12a** und **13a** übereinstimmen ($\Delta\delta(C^3) = -0.83$ bzw. -0.98 ; $\Delta\delta(C^5) = -0.69$ bzw. -1.08 ppm zu hohem Feld), sind die Resonanzsignale von C^2 , C^6 und C^4 gegenüber **12a** und **13a** beträchtlich zu tiefem Feld verschoben ($\Delta\delta(C^2) = +3.50$ bzw. $+8.39$; $\Delta\delta(C^6) = +3.27$ bzw. $+8.14$; $\Delta\delta(C^4) = +2.08$ bzw. $+6.66$ ppm).

Diese Tieffeldverschiebungen sind nur mit einer gegenüber **12a** und **13a** beträchtlichen Verminderung der π -Elektronendichten in 2-,4- und 6-Stellung von **11a** zu deuten; wir interpretieren diesen Befund ebenfalls als Hinweis für das Vorliegen eines Gleichgewichts mit dem λ^4 -Phosphorinium-Kation **18a** mit δ^+ -Partialladungen in 2-,4- und 6-Stellung.

Die PC-Kopplungskonstanten der Phosphorinring-C-Atome von **11** zeigen im Vergleich zu denen von **12** und **13** ebenfalls starke Abweichungen. In Tab. 7 sind die Kopplungskonstanten von **11a**, **12a** und **13a** nochmals gesondert gegenübergestellt.

Tab. 7. Vergleich der ^{13}C -NMR-P/C-Kopplungskonstanten der λ^5 -Phosphorine **11a**, **12a** und **13a**

Verb. (Solvens)	$J_{\text{PC}2}$	$J_{\text{PC}3}$	$J_{\text{PC}4}$	$J_{\text{PC}5}$	$J_{\text{PC}6}$	$J_{\text{P-C(CH}_3)_3}$
11a (CDCl_3)	95.07	9.39	30.52	9.34	96.25	92.73
12a (CDCl_3)	115.03	14.09	15.23	15.26	116.20	103.30
ΔJ (12a / 11a)	+19.96	+4.70	-15.29	+5.92	+19.95	+10.57
13a (CDCl_3)	106.81	14.09	17.60	17.61	107.99	103.30
ΔJ (13a / 11a)	+11.74	+4.70	-12.92	+8.27	+11.74	+10.57
11a (Benzol)	96.25	10.56	30.52	10.56	97.42	93.90

Die UV-Spektren der λ^5 -Phosphorine **11a**, **12a** und **13a** (in *n*-Hexan) sind in Abb. 3 dargestellt. Das langwellige Absorptionsmaximum bei etwa 350 nm zeigt für **12a** und **13a** molare Extinktionen $\lg \epsilon = 3.76$, für **11a** hingegen nur $\lg \epsilon = 2.47$.

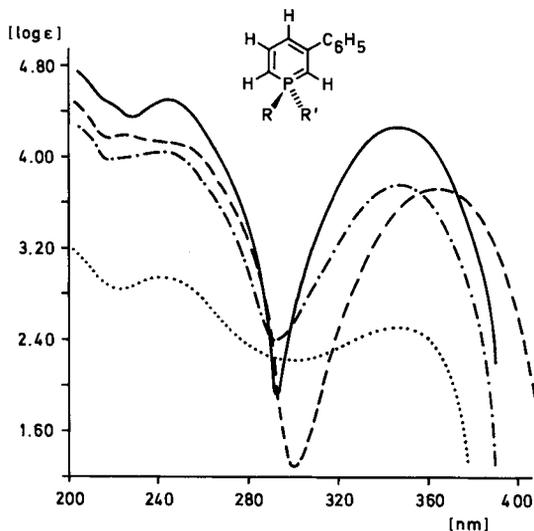
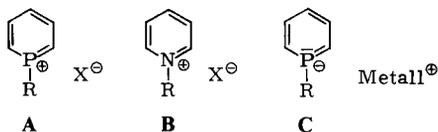


Abb. 3. UV-Spektren (*n*-Hexan) der λ^5 -Phosphorine
 1-*tert*-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin, R = C(CH₃)₃, R' = Cl (**11a**)
 ----- 1-*tert*-Butyl-1-fluor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin, R = C(CH₃)₃, R' = F (**12a**)
 ----- 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin, R = C(CH₃)₃, R' = OCH₃ (**13a**)
 ——— 1,1-Dimethoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin, R = R' = OCH₃ (**21**)

In den IR-Spektren werden die für λ^5 -Phosphorine charakteristischen Doppelbanden im Bereich von 1290–1345 cm⁻¹³⁰⁾ beobachtet.

In den Massenspektren der λ^5 -Phosphorine **11a**–**13a** (siehe exp. Teil) sind die Fragmente [M – C₄H₈]⁺ bzw. [M – C₄H₉]⁺ jeweils die Basispeaks, die Eliminierung des Phosphors mit seinen Substituenten ist eine weitere Zerfallsroute.

Die kationischen 1-R- λ^4 -Phosphorinium-Salze **A** sind die Phosphor-Analoga der Pyridinium-Salze **B**, sie konnten bislang nur als reaktive Zwischenstufen bei der Umsetzung von Pirylium-Salzen mit Phenylphosphan in siedendem Pyridin³¹⁾ bzw. in Alkoholen und Thioalkoholen³²⁾ und bei der 1,4-Dihydrophosphorin/ λ^5 -Phosphorin-Umlagerung der 1,4-Dihydro-4-methoxy-1-R-4-R'-phosphorine in die 1-Methoxy-1-R-4-R'- λ^5 -phosphorine²⁵⁾ nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht werden.



Die ¹H-NMR-Spektren von **11a** stellen einen ersten direkten Hinweis auf die Existenz der Phosphorinium-Kationen dar, die beobachteten Phänomene sprechen für das Vor-

liegen von **11a** als Kontakt-Ionenpaar. Im Gegensatz zu den Phosphorinium-Kationen **A** sind die 1-R- λ^5 -Phosphorin-1-yl-Anionen **C** durch Umsetzung von λ^3 -Phosphorinen mit RLi bzw. RMgX einfach zugänglich³³⁾ und als Tetrabutylammonium-Salze in Substanz isolierbar³⁴⁾.

Um das Problem der λ^4 -Phosphorinium-Salze weiter abzuklären und ihre Bildungstendenz und Stabilität in Abhängigkeit von den Substituenten zu prüfen, haben wir auch die von *Dimroth* beschriebenen 1,1-Dihalogen-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine und die von uns erstmals dargestellten 4-Alkyl(Aryl)-1-*tert*-butyl(phenyl)-1-chlor- λ^5 -phosphorine untersucht. Über diese Ergebnisse sowie über Untersuchungen zur Isolierung der λ^4 -Phosphorinium-Salze wird gesondert berichtet.

3. 3-Aryl- λ^3 -phosphorine 2

Die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1** werden, wie für **1a** angegeben, mit überschüssigem Silicochloroform in siedendem Benzol umgesetzt. Nach dem Abziehen des Solvens und des überschüssigen Silicochloroforms werden die 1-*tert*-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine **11** bei 10^{-3} Torr von den gebildeten Siloxanen abdestilliert und direkt als Rohprodukte bei 250–300°C thermolysiert. Die entstandenen λ^3 -Phosphorine **2a–d** werden durch Destillation bei 10^{-3} Torr rein erhalten, es sind farblose, luftempfindliche Öle, die in der Kälte kristallisieren.

Spektroskopische Daten der λ^3 -Phosphorine 2

Die ¹H-NMR-Spektren von **2** sind wegen deren unsymmetrischer Struktur sehr komplex. Charakteristisch für λ^3 -Phosphorine sind die bei tiefem Feld, jenseits denen der Arylprotonen liegenden Signale der Ringprotonen H², H⁴, H⁵, H⁶^{4–7)}.

In den λ^3 -Phosphorinen **2** (Tab. 8) überlagern sich die Signale der Ringprotonen H⁴, H⁵ z. T. mit denen der Arylprotonen, wodurch die quantitative Auswertung der Spektren erschwert wird. Nur beim 3-(*p*-Tolyl)- λ^3 -phosphorin (**2b**) sind die Phosphorin-Ringprotonen gegenüber den Arylprotonen vollständig zu tiefem Feld abgesetzt, das hochaufgelöste 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **2b** zeigt Abb. 4a.

Da mit dem Programm nach LAOCOON-LAME die Simulation des Spektrums der Ringprotonen H², H⁴, H⁵, H⁶ nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich war, wurde nach dem „DAVINS“-Programm von *Binsch* und *Stephenson* gerechnet³⁵⁾. Abb. 4b zeigt das gerechnete und mit Computer gezeichnete hochaufgelöste 100-MHz-Spektrum der Ringprotonen von **2b**, die δ - und *J*-Werte sind in Tab. 8 angegeben.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **2** mit denen des unsubstituierten λ^3 -Phosphorins⁴⁾, der 4-R- λ^3 -Phosphorine^{5–7)} und der 2,4,6-Triaryl- λ^3 -phosphorine^{1–3)} zeigt (Tab. 9), daß sowohl die chemischen Verschiebungen für die Ringprotonen wie die J_{PH} -Kopplungskonstanten relativ unabhängig vom Substitutionsmuster sind.

Die ¹³C-NMR-Daten von **2** sind in Tab. 10 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die Werte von λ^3 -Phosphorin und 4-Phenyl- λ^3 -phosphorin mit aufgenommen. Auch hier sind wiederum für λ^3 -Phosphorine charakteristisch die extremen Tieffeldverschiebungen der zum Heteroatom α -ständigen C-Atome 2 und 6.

Tab. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 3-R- λ^3 -Phosphorine 2 (90 MHz, CDCl_3) und die nach LAOCOON-LAME berechneten chemischen Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten J (Hz) der Phosphorin-Ringprotonen

Verb. R	Chemische Verschiebungen δ (ppm)				Aryl	Kopplungskonstanten J (Hz)				
	H^2	H^4	H^5	H^6		P/H^2 P/H^6	H^2/H^4 H^2/H^5	H^2/H^6 H^4/H^5	H^4/H^6 H^5/H^6	
2a C_6H_5	8.91	7.70	7.98	8.72	7.24–7.68	36.55 37.90	1.65 0.66	-3.39 8.60	-2.64 8.47	0.71 10.05
2b $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	8.81	7.64	7.87	8.60	7.39–7.69 CH_3 : 2.68 (s)	36.59 37.89	1.69 0.75	-3.05 8.53	-2.69 8.45	0.75 9.69
2c $p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	8.85	7.68	7.92	8.64	6.83–7.70 OCH_3 : 3.81 (s)	36.45 37.92	1.71 0.75	-2.98 8.60	-2.66 8.50	0.76 9.90
2d $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	8.85	7.68	7.97	8.73	7.25–7.65	36.16 37.95	1.70 0.78	-2.97 8.81	-2.69 8.43	0.73 10.01
λ^3 -Phosphorin	8.61	7.38	7.72 (= H^3)	8.61	–	38.0	1.20	3.50	-1.90	1.20
4-Phenyl- λ^3 - phosphorin	8.83	–	8.11	8.83	7.29–7.65	37.02	1.20	8.00	9.10	10.0
							–	–	1.61	–
							0.66	8.52	–	10.38

Tab. 9. δ - und J_{PH} -Werte der Ringprotonen von λ^3 -Phosphorinen

Ringprotonen	δ -Werte	J_{PH} (Hz)
H^2, H^6 (H_α)	8.60–8.90	35–40
H^3, H^5 (H_β)	7.70–8.20	7–9
H^4 (H_γ)	7.60–7.70	3–4

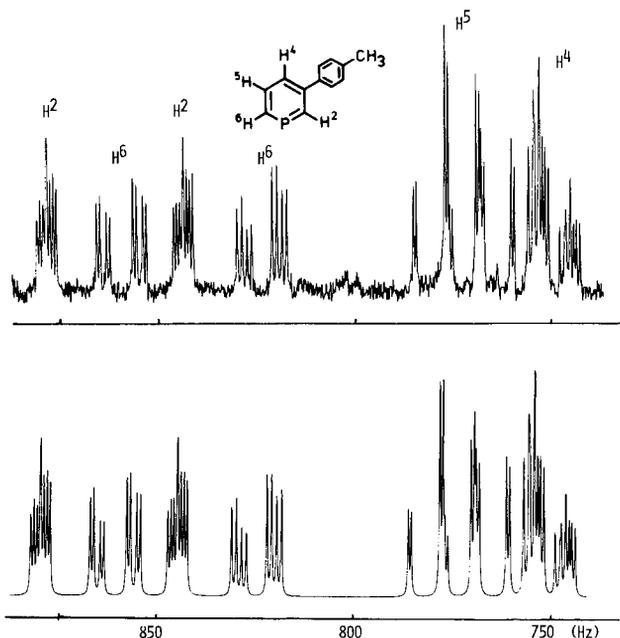
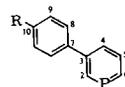


Abb. 4a (oben). 100-MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum (CDCl_3) der Ringprotonen H^2 , H^4 , H^5 , H^6 von 3-(*p*-Tolyl)- λ^3 -phosphorin (**2b**)

Abb. 4b (unten). Nach DAVINS berechnetes und mit dem Computer gezeichnetes Teilspektrum von **2b**

Wie aus Tab. 10 zu ersehen ist, sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der unsubstituierten C-Atome sowie die PC-Kopplungskonstanten für die Ring-C-Atome praktisch unabhängig vom Substitutionsmuster der λ^3 -Phosphorine.

Tab. 10. ^{13}C -NMR-Spektren der λ^3 -Phosphorine **2** (CDCl_3 , δ -Werte, J in Hz)



Verb. R	C^2 (J_{PC^2})	C^3 (J_{PC^3})	C^4 (J_{PC^4})	C^5 (J_{PC^5})	C^6 (J_{PC^6})	C^7 (J_{PC^7})	C^8	C^9	C^{10}
2a	152.40	146.30	129.35	134.48	152.06	142.36	127.23	128.57	127.64
H	(52.82)	(14.09)	(≈ 19)	(14.09)	(53.99)	(2.35)			
2b	152.21	146.56	129.04	134.41	152.01	139.73	127.23	128.51	127.65
CH_3	(51.65)	(14.25)	(21.13)	(14.08)	(53.99)	(3.75)			
2d	152.96	134.77	128.86	127.81	152.03	133.30	131.95	128.12	122.12
Br	(52.82)	(15.26)	(19.95)	(15.60)	(55.17)	(2.00)			
λ^3 -Phosphorin	154.1	133.6	128.8	133.6	154.1	—	—	—	—
	(53.0)	(14.0)	(22.0)	(14.0)	(53.0)				
4-Phenyl- λ^3 - phosphorin	154.6	133.5	142.3	133.5	154.6	142.1	127.5	128.9	127.3
	(55.3)	(15.3)	(21.0)	(15.3)	(55.3)	(2.1)	(2.1)	—	—

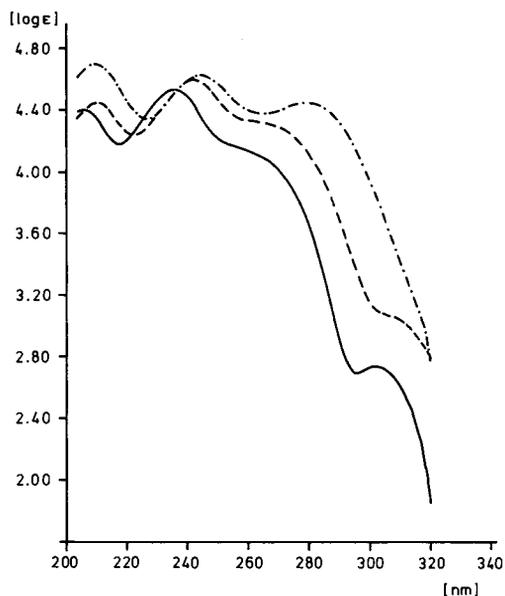


Abb. 5. UV-Spektren (Ethanol) der λ^3 -Phosphorine **2**, λ_{\max} in nm (lg ϵ).

— **2a**, R = H; 208 (4.38), 234 (4.53), 262 (4.16), 302 (2.69);
 - - - **2b**, R = CH₃; 240 (4.51), 274 (4.17);
 ····· **2c**, R = OCH₃; 212 (4.70), 247 (4.62), 282 (4.45);
 - · - · **2d**, R = Br; 212 (4.45), 244 (4.58), 265 (4.27), 307 (3.14);
 Zum Vergleich: λ^3 -Phosphorin: 213 (4.28), 246 (3.93); 4-Phenyl- λ^3 -phosphorin: 216 (4.15); 284 (4.18); 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin: 228 (4.32), 278 (4.61), 314 (4.10)

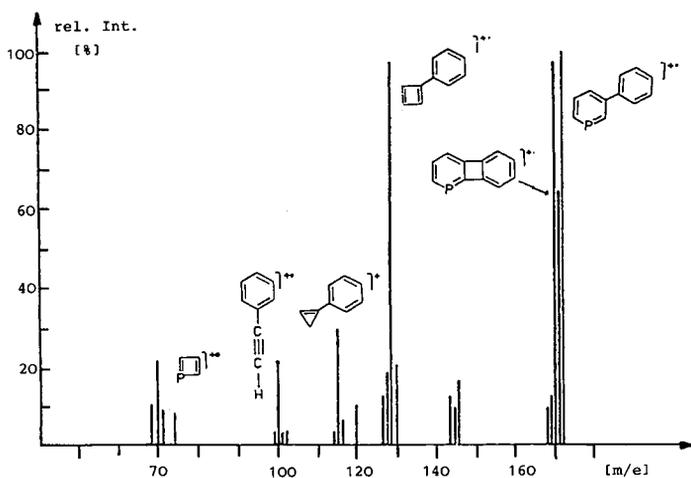


Abb. 6. Fragmentierungsschema von 3-Phenyl- λ^3 -phosphorin (**2a**)

Die *UV-Spektren* der λ^3 -Phosphorine **2** (Abb. 5) wurden mit dem digitalisierten Beckman-Acta VI aufgenommen und mit dem Computer gezeichnet.

Der bathochrome Effekt der Arylsubstitution in 3-Stellung des Phosphorins ist deutlich schwächer gegenüber Arylsubstituenten in 2- bzw. 4-Stellung. Phenylsubstitution in 4-Stellung bewirkt eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums von 38 nm, die Phenylgruppe in 3-Stellung (**2a**) nur von 16 nm. Alle 3-Arylphosphorine besitzen neben den Absorptionen bei 270–280 nm noch eine langwellige Absorption bei 304–317 nm geringer molarer Extinktionen.

Die *Massenspektren* der Phosphorine **2** zeigen die für λ^3 -Phosphorine charakteristischen Fragmentierungsschemata. Die Bruchstücke $\text{HC}\equiv\text{P}^{++}$, $\text{H}_3\text{C}_3\text{P}^+$ und $\text{ArC}\equiv\text{CH}^{++}$ werden in allen untersuchten 3-Arylphosphorinen beobachtet. In Abb. 6 ist das Massenspektrum von **2a** dargestellt.

1,1-Dialkoxy-3-aryl- λ^5 -phosphorine

Die oxidative Alkoxylierung der λ^3 -Phosphorine mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart von Alkoholen, eine Methode, nach der *Dimroth*²⁶⁾ erstmals eine große Zahl von 1,1-Dialkoxy-2,4,6-triaryl- λ^5 -phosphorinen dargestellt hat, gelingt auch mit **2**.

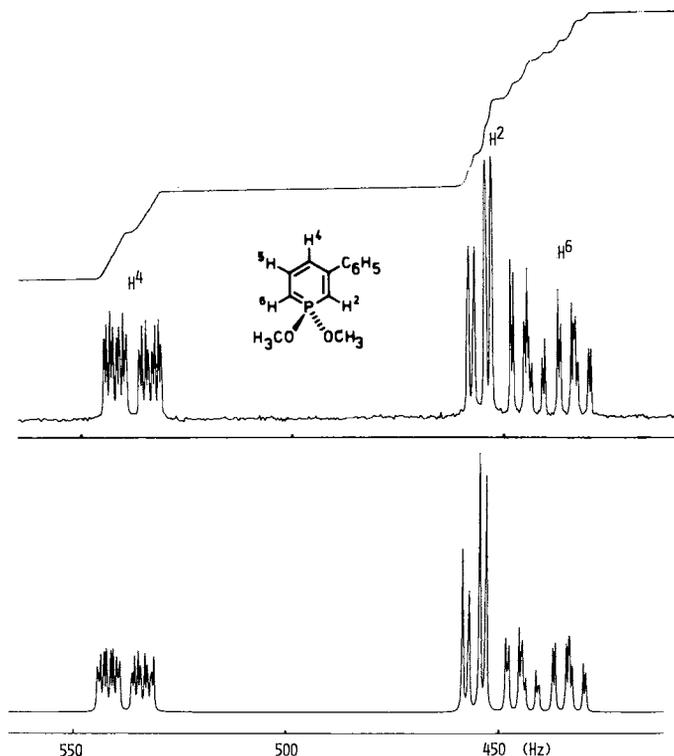
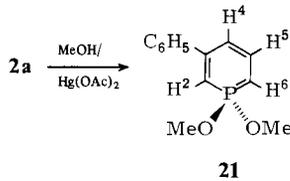


Abb. 7a (oben). 90-MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum der Ringprotonen H^2 , H^4 , H^5 , H^6 von 1,1-Dimethoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**21**)

Abb. 7b (unten). Nach LAOCOON-LAME berechnetes und mit dem Computer gezeichnetes Teilspektrum von **21**

Bei der Umsetzung von 3-Phenyl- λ^3 -phosphorin (**2a**) mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart von Methanol/Benzol in der Siedehitze und anschließender Chromatographie wird das 1,1-Dimethoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**21**) in 44proz. Ausbeute als gelbe kristalline Substanz erhalten.



Das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 5), das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 6) und das UV-Spektrum bestätigen die Konstitution von **21**. Ungewöhnlich im ^1H -NMR-Spektrum sind allerdings die außerordentlich kleinen P/H²- und P/H⁶-Kopplungskonstanten von -0.07 und 3.23 Hz, während die entsprechenden Kopplungen, z. B. im 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-3-phenyl- λ^3 -phosphorin (**13a**) 8.69 und 11.40 Hz betragen. Abb. 7 zeigt das 90-MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum der Phosphorin-Ringprotonen und das nach LAOCOON-LAME gerechnete Spektrum.

Das Massenspektrum von **21** weist ein sehr einfaches Fragmentierungsschema auf. Einerseits entsteht durch Eliminierung von $^+\text{OCH}_3$ das 1-Methoxyphosphorinium-Kation, andererseits zerfällt **21** unter Eliminierung von $\text{P}(\text{OCH}_3)_2^+$, dieses Fragment ist zugleich der Basispeak.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 33, Beckman Acculab 3. – UV-Spektren: Beckman UV 24, Beckman Acta M VI. – ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60, Varian EM 360 A, 90-MHz-Bruker-Spektroskop, Varian XL 100. – ^{13}C -NMR-Spektren: 22.63-MHz-Bruker-Spektroskop. – Massenspektren: Varian MAT CH 5, Varian MAT 311 A.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Programm LAOCOON-LAME³⁶⁾ mit dem Rechner TR 440 der *Universität Regensburg* und mit dem Programm DAVINS am *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, München, gerechnet.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi-Gerät SMP 20 und dem Kofler-Heiztisch der Fa. Reichert bestimmt und sind unkorrigiert. – Die Elementaranalysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung der *Universität Regensburg* von Herrn G. Wandinger ausgeführt.

Alle Versuche wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Es wurde meist mit Zweihalskolben mit seitlichem Stickstoff-Kapillarhahn und Quecksilber-Verschluß gearbeitet. Der verwendete Petroether siedete im Bereich von $50 - 70^\circ\text{C}$.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-tert-Butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-6-R-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromide 6

In einem 250-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarhahn werden unter Reinststickstoff 0.1 mol *tert*-Butyldi(1-propinyl)phosphan (**3**) in 150 ml absol. Chloroform gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.1 mol der (Brommethyl)ketone **4** in 120 ml absol. CHCl_3 . Das Reaktionsgemisch verfärbt sich bald tiefrot. Nach 24stdg. Rühren engt man die Lösung auf die

Hälfte ein und versetzt mit Ether, bis das Phosphoniumsalz auszufallen beginnt. Man läßt 24 h bei 0–5 °C stehen und saugt den ausgeschiedenen Kristallbrei ab.

4-tert-Butyl-2-methyl-6-phenyl-4-(1-propinyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (6a): Farblose Kristalle, Ausb. 61.4 g (81%), Schmp. 107–108 °C (aus CHCl_3 /Essigester).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BrOP}$ (365.3) Ber. C 59.19 H 6.07 Gef. C 59.02 H 5.98

4-tert-Butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-6-(p-tolyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (6b): Farblose Kristalle, Ausb. 71.8 g (83%), Schmp. 132–133 °C (aus CHCl_3 /Essigester).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{BrOP}$ (379.3) Ber. C 60.15 H 6.38 Gef. C 59.97 H 6.28

4-tert-Butyl-6-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4-(1-propinyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (6c): Das ölig anfallende Produkt kristallisiert beim Anreiben mit Ethylacetat, farblose Kristalle, Ausb. 72.8 g (95%), Schmp. 138–139 °C (aus CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ (395.3) Ber. C 57.72 H 6.12 Gef. C 57.48 H 6.02

6-(4-Bromphenyl)-4-tert-butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (6d): Farblose Kristalle, Ausb. 65.1 g (85%), Schmp. 219–221 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{OP}$ (444.3) Ber. C 55.49 H 5.88 Gef. C 55.38 H 5.86

4-tert-Butyl-2,6-dimethyl-4-(1-propinyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (6e): 1.25 g (7.5 mmol) **3** werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre im Stickstoffkolben in 30 ml Benzol/HMPT (2:1) gelöst und unter Eiskühlung mit 1.10 g (7.5 mmol) Bromaceton versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Phosphoniumsalz abgesaugt. Ausb. 2.00 g (87%), Schmp. 214–215 °C (aus CHCl_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrOP}$ (302.8) Ber. C 51.52 H 6.60 Gef. C 51.96 H 6.69

4,6-Di-tert-butyl-2-methyl-4-(1-propinyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (6f): 7.45 g (45 mmol) **3** werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre im Stickstoffkolben in 80 ml Benzol/HMPT (2:1) gelöst und unter Eiskühlung mit 8.05 g (45 mmol) 1-Brom-3,3-dimethyl-2-butanon versetzt. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Phosphoniumsalz abgesaugt. Ausb. 9.80 g (63%), Schmp. 177–178 °C (aus CHCl_3 /Diethylether).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BrOP}$ (345.3) Ber. C 55.65 H 7.58 Gef. C 55.92 H 7.28

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4-tert-Butyl-2-methyl-6-R-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxide 7

50 mmol **6** werden in 40 ml Ethanol gelöst und mit 60 ml 20proz. wäßriger NaOH 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens i. Wasserstrahlvak. wird in 50 ml Chloroform aufgenommen. Man wäscht viermal mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab.

4-tert-Butyl-2-methyl-6-phenyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (7a): Öliges Rückstand, der beim Anreiben mit Ethylacetat kristallisiert. Ausb. 6.80 g (52%), Schmp. 168–169 °C (aus Ethylacetat/Ether).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (261.9) Ber. C 68.72 H 7.25 Gef. C 68.60 H 7.16

4-tert-Butyl-2-methyl-6-(p-tolyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (7b): Farblose Kristalle, Ausb. 11.0 g (80%), Schmp. 168–169 °C (aus Ethylacetat/Ether).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (275.9) Ber. C 69.59 H 7.61 Gef. C 68.74 H 7.48

4-tert-Butyl-6-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (7c): Das ölige Produkt kristallisiert beim Anreiben mit Ethylacetat, Ausb. 11.0 g (75%), Schmp. 192–193 °C (aus Ethylacetat/Ether).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (292.3) Ber. C 65.74 H 7.24 Gef. C 65.11 H 7.08

6-(4-Bromphenyl)-4-tert-butyl-2-methyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (7d): Farblose Kristalle, Ausb. 11.3 g (66%), Schmp. 212 °C (aus Ethylacetat/Ether).

$C_{15}H_{18}BrO_2P$ (341.2) Ber. C 52.28 H 5.32 Gef. C 52.05 H 5.22

4-tert-Butyl-2,6-dimethyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (7e): 500 mg (1.6 mmol) **6e** in 20 ml Ethanol werden nach dem Versetzen mit 20 ml 20proz. wäßriger NaOH 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Ethanol wird abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und viermal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird das Chloroform abgezogen, **7e** bleibt kristallin zurück. Ausb. 200 mg (62%), Schmp. 106 bis 107 °C (aus Diethylether).

$C_{10}H_{17}O_2P$ (199.9) Ber. C 60.03 H 8.50 Gef. C 59.68 H 8.61

4,6-Di-tert-butyl-2-methyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (7f): 10.0 g (29.0 mmol) **6f** werden in 30 ml Ethanol gelöst und nach dem Versetzen mit 40 ml 20proz. wäßriger NaOH wie bei **7e** angegeben umgesetzt und aufgearbeitet; **7f** wird unmittelbar kristallin erhalten. Ausb. 5.00 g (71%), farblose Kristalle, Schmp. 95–96 °C (aus Ethylacetat).

$C_{13}H_{23}O_2P$ (241.9) Ber. C 64.49 H 9.51 Gef. C 64.67 H 9.55

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-R-3(2H)-phosphorinon-1-oxide 1

50 mmol **7** werden in 50 ml Ethanol gelöst, mit 150 ml konz. Salzsäure versetzt und 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Ethanols i. Wasserstrahlvak. wird die wäßrige Lösung dreimal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt.

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-phenyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (1a): Farblose Kristalle, Ausb. 9.80 g (75%), Schmp. 147–148 °C (aus Ethylacetat). – MS (70 eV): $m/e = 262$ (18%, M^+); 234 (10%, $M - CO$); 206 (64%, $M - C_4H_8$); 205 (4%, $M - \cdot C_4H_9$); 178 (100%, $M - C_4H_8 - CO$); 144 (90%, $M - C_4H_8 - HP(O)CH_2$).

$C_{15}H_{19}O_2P$ (261.9) Ber. C 68.72 H 7.25 Gef. C 68.41 H 7.23

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-(p-tolyl)-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (1b): Farblose Kristalle, Ausb. 12.4 g (90%), Schmp. 158–159 °C (aus Ethylacetat). – MS (70 eV): $m/e = 276$ (41%, M^+); 258 (71%, $M - H_2O$); 248 (61%, $M - CO$); 220 (70%, $M - C_4H_8$); 219 (100%, $M - \cdot C_4H_9$); 192 (6%, $M - C_4H_8 - CO$); 172 (25%, $M - \cdot C_4H_9 - PO$).

$C_{16}H_{21}O_2P$ (275.9) Ber. C 69.59 H 7.61 Gef. C 69.19 H 7.47

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-(4-methoxyphenyl)-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (1c): Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das beim Anreiben mit Ethylacetat kristallisiert, farblose Kristalle, Ausb. 12.1 g (83%), Schmp. 146–147 °C (aus Ethylacetat).

$C_{16}H_{21}O_3P$ (292.3) Ber. C 65.74 H 7.24 Gef. C 65.10 H 7.15

5-(4-Bromphenyl)-1-tert-butyl-1,6-dihydro-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (1d): Farblose Kristalle, Ausb. 13.7 g (80%), Schmp. 165–168 °C (aus Ethylacetat). – MS (70 eV): $m/e = 340$ (46%, M^+); 312 (70%, $M - CO$); 284 (53%, $M - C_4H_8$); 283 (3%, $M - \cdot C_4H_9$); 256 (100%, $M - C_4H_8 - CO$); 255 (1%, $M - \cdot C_4H_9 - CO$).

$C_{15}H_{18}BrO_2P$ (341.2) Ber. C 52.80 H 5.32 Gef. C 53.33 H 5.18

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (1e): Es werden 600 mg (3.0 mmol) **7e** umgesetzt; Ausb. 400 mg (67%), farblose Kristalle, Schmp. 145–146 °C (aus Ethylace-

tat). – MS (70 eV): $m/e = 200$ (100%, M^+); 172 (98%, $M - CO$); 144 (42%, $M - C_4H_8$); 143 (98%, $M - ^\cdot C_4H_9$); 116 (90%, $M - ^\cdot C_4H_9 - ^\cdot C_2H_3$).

$C_{10}H_{17}O_2P$ (199.9) Ber. C 60.03 H 8.50 Gef. C 59.91 H 8.49

1,5-Di-tert-butyl-1,6-dihydro-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (1f): 4.00 g (16.4 mmol) **7f** werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Man erhält ein öliges Produkt, das beim Anreiben mit wenig Essigester/Petrolether kristallisiert. Ausb. 2.00 g (50%), farblose Kristalle, Schmp. 123 – 124 °C (aus Ethylacetat). – MS (70 eV): $m/e = 242$ (16%, M^+); 214 (91%, $M - CO$); 186 (38%, $M - C_4H_8$); 185 (7%, $M - ^\cdot C_4H_9$); 157 (100%, $M - ^\cdot C_4H_9 - CO$).

$C_{13}H_{23}O_2P$ (241.9) Ber. C 64.49 H 9.51 Gef. C 64.13 H 9.44

Umsetzung von 1a mit Silicochloroform zum 1-tert-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (11a): 2.62 g (10.0 mmol) **1a** in 25 ml absol. Benzol werden mit 1.65 g (12.0 mmol) Silicochloroform 18 h unter Reinststickstoff und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen dekantiert man unter Schutzgas von dem gebildeten, farblosen Niederschlag (bei dem es sich wahrscheinlich um Siloxane handelt), zieht das Solvens i. Wasserstrahlvak. ab und destilliert den orangegelb gefärbten Rückstand unter Schutzgas i. Hochvak. Bei 190 – 210 °C (Badtemp.)/0.05 Torr geht **11a** als schwach gelbes Öl über, das in der Kälte kristallisiert. Ausb. 1.10 g (42%), farblose Nadeln, Schmp. 46 °C. – MS (70 eV): $m/e = 264$ (4%, M^+); 172 (100%, $M - C_4H_8 - HCl$).

$C_{15}H_{18}ClP$ (264.7) Ber. C 68.04 H 6.85 Gef. C 67.82 H 6.57

Die λ^5 -Phosphorine **11b – d** wurden direkt als Rohprodukte zu den λ^3 -Phosphorinen **2** thermolysiert.

Aus jeweils 10 mmol **1** wurden – wie für **11a** beschrieben – die Phosphorine durch Hochvakuumdestillation erhalten.

11b, R = *p*- $CH_3C_6H_4$, Ausb. 1.04 g (37%), gelbes Produkt, Schmp. 59 °C.

11c, R = *p*- $OCH_3C_6H_4$, Ausb. 1.06 g (36%), gelbes Produkt, Schmp. 55 °C.

11d, R = *p*- BrC_6H_4 , Ausb. 1.43 g (40%), schwach gelbes Produkt, Schmp. 50 °C.

1-tert-Butyl-1-fluor-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (12a): Zur Lösung von 1.32 g (5.0 mmol) **11a** in 30 ml absol. Benzol unter Reinststickstoff gibt man unter Rühren und Eiskühlung 1.25 g (7.0 mmol) SbF_3 . Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens abgezogen. Der Rückstand wird in wenig Aceton/Petrolether (1:3) aufgenommen und unter Stickstoff an wasserfreiem Kieselgel 60 mit Aceton/Petrolether chromatographiert. Das isolierte, gelbliche Öl wird bei 100 °C (Badtemp.)/0.01 Torr destilliert, man erhält **12a** als farbloses Öl. Ausb. 0.50 g (41%). – MS (70 eV): $m/e = 248$ (84%, M^+); 192 (100%, $M - C_4H_8$); 191 (71%, $M - ^\cdot C_4H_9$); 171 (75%, $M - ^\cdot C_4H_9 - HF$).

$C_{15}H_{18}FP$ (248.3) Ber. C 72.56 H 7.31 Gef. C 72.45 H 7.25

1-tert-Butyl-1-methoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (13a): Unter Reinststickstoff werden in einer 50-ml-Schlenkapparatur mit Rückflußkühler und Hg-Ventil 1.32 g (5.0 mmol) **11a** in 10 ml absol. Methanol gelöst. Unter kräftigem Rühren gibt man nun 125 mg (5.4 mmol) Natriumschnitzel zu. Wenn sich das Natrium vollständig umgesetzt hat, zieht man das Solvens weitgehend ab, nimmt in wenig Benzol auf und chromatographiert an Kieselgel 60 unter Stickstoff mit Benzol. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene gelbe, feste Rückstand wird in einer Mikrodestillationsapparatur bei 170 °C (Badtemp.) destilliert. Schwach gelbes, kristallines Produkt, Schmp. 67 – 68 °C, Ausb. 1.30 g (58%). – MS (70 eV): $m/e = 260$ (44%, M^+); 204 (24%, $M - C_4H_8$); 203 (100%, $M - ^\cdot C_4H_9$); 229 (5%, $M - ^\cdot OCH_3$); 171 (34%, $M - ^\cdot C_4H_9 - CH_3OH$); 141 (32%, $M - ^\cdot P(OCH_3)C_4H_9$); 115 (15%, $141 - C_2H_2$).

$C_{16}H_{21}OP$ (260.3) Ber. C 73.82 H 8.13 Gef. C 73.49 H 7.80

1-tert-Butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin-1-oxid (14a) durch Hydrolyse von 11a: 1.20 g (4.50 mmol) **11a** werden in 15 ml Chloroform gelöst und 3 h bei Raumtemp. mit 10 ml Wasser gerührt. Nach dem Trocknen mit CaCl_2 wird das Lösungsmittel abgezogen, das zurückbleibende Öl kristallisiert nach kurzem Stehenlassen in der Kälte. Farblose Kristalle, Schmp. 122–124°C (aus Diethylether), Ausb. 400 mg (36%). – IR (KBr): 1140 cm^{-1} (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 1.30$ (d), $J_{\text{PH}} = 16$ Hz; CH_2 3.10 (m); 4-, 5-, 6-H 6.10–6.50 (m); C_6H_5 7.20–7.50 (m). – MS (70 eV): $m/e = 246$ (90%, $\text{M}^{+\cdot}$), 190 (97%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 189 (41%, $\text{M} - \cdot\text{C}_4\text{H}_9$), 171 (11%, 189 – H_2O), 143 (100%, 190 – PO).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{OP}$ (246.3) Ber. C 73.14 H 7.77 Gef. C 73.52 H 7.56

Darstellung von 14a durch Reduktion von 1a mit LiAlH_4 : Zur Suspension von 290 mg (7.3 mmol) LiAlH_4 in 10 ml absol. Ether tropft man unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 2.00 g (7.6 mmol) **1a** in 5 ml absol. Benzol. Man tropft jetzt nochmals 290 mg LiAlH_4 in Ether zu, hält unter Rühren 30 min bei Raumtemp. und erhitzt anschließend noch 2 h unter Rückfluß zum Sieden. Unter Eiskühlung tropft man vorsichtig 5 ml Ethylacetat zu und hydrolysiert mit 15 ml Wasser. Die organische Phase liefert ein farbloses Öl, das beim Anreiben kristallisiert. Ausb. 1.15 g (61%), Schmp. 121–124°C.

Umsetzung von 1-tert-Butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin-1-oxid (14a) mit Silicochloroform zu 1-tert-Butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^3 -phosphorin (11a): Die Lösung von 2.20 g (8.80 mmol) **14a** und 3.20 g (23.0 mmol) SiHCl_3 in 100 ml absol. Benzol wird unter Schutzgas 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich ein zunächst abgeschiedenes, farbloses Produkt unter Gasentwicklung wieder aufgelöst. Man zieht das Benzol, überschüssiges Silicochloroform und andere leichtflüchtige Anteile i. Wasserstrahlvak. ab, der braune, viskose Rückstand liefert bei der Destillation bei 170–200°C (Badtemp.)/0.01 Torr 0.8 g (34%) öliges **11a**, das in der Kälte kristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Aryl- λ^3 -phosphorine 2 durch Thermolyse von 11

Die Thermolyseapparatur besteht aus einem 50-ml-Birnenkolben (NS 14) mit seitlichem Kapillarhahn und aufgesetztem Steigrohr (20 cm); die Apparatur wird mit einem Hg-Ventil verschlossen. In einer Reinststickstoff-Atmosphäre werden 10.0 mmol **11** in einem Metallbad auf 250 bis 300°C erhitzt. Der Beginn der Thermolyse wird durch eine lebhafte Gasentwicklung angezeigt; nach ca. 5–10 min ist die Gasentwicklung und damit auch die Reaktion beendet. In das Steigrohr hochdestilliertes λ^3 -Phosphorin wird mit wenig peroxidfreiem Ether in den Kolben zurückgespült, durch Hochvakuumdestillation in einer Mikrodestillationsapparatur werden die λ^3 -Phosphorine **2** rein erhalten.

3-Phenyl- λ^3 -phosphorin (2a): Die Thermolyse beginnt bei einer Badtemp. von 170°C, nach 10 min (während dieser Zeit wird die Temperatur auf 250°C gesteigert) ist die Reaktion beendet. Die Destillation bei 120°C (Badtemp.)/0.01 Torr liefert **2a** als farbloses Öl, Ausb. 0.52 g (30%). – MS (70 eV): $m/e = 172$ (100%, $\text{M}^{+\cdot}$); 171 (91%, $\text{M} - \cdot\text{H}$); 170 (7%, $\text{M} - 2\text{H}$); 144 (21%, 170 – C_2H_2); 128 (81%, $\text{M} - \text{HCP}$, $m^* = 95.3$); 102 (18%, $\text{PhC}\equiv\text{CH}^{+\cdot}$); 70 (17%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{P}^{+\cdot}$). $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{P}$ (172.2) Ber. C 76.64 H 5.27 Gef. C 76.17 H 5.19

3-(p-Tolyl)- λ^3 -phosphorin (2b): Die Thermolyse von **11b** beginnt bei 170°C, man steigert die Temperatur bis 230°C. Die anschließende Hochvakuumdestillation liefert bei 150°C (Badtemp.)/0.01 Torr 0.65 g **2b** (34%), Schmp. 40–41°C. – MS (70 eV): $m/e = 186$ (100%, $\text{M}^{+\cdot}$); 185 (24%, $\text{M} - \cdot\text{H}$); 184 (11%, $\text{M} - 2\text{H}$); 171 (77%, $\text{M} - \cdot\text{CH}_3$, $m^* = 157.2$); 170 (36%, 171 – $\cdot\text{H}$, $m^* = 169.0$); 152 (22%, $\text{M} - 34$, $m^* = 124.2$); 142 (33%, $\text{M} - \text{HCP}$); 141 (20%, 142 – $\cdot\text{H}$, $m^* = 108.4$); 115 (35%, $\text{C}_9\text{H}_7^{+\cdot}$); 91 (25%, $\text{C}_7\text{H}_7^{+\cdot}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}$ (186.2) Ber. C 77.49 H 5.96 Gef. C 77.31 H 5.73

3-(4-Methoxyphenyl)- λ^3 -phosphorin (**2c**): Temperaturbereich der Thermolyse 170–250 °C. Bei 140 °C (Badtemp.)/0.01 Torr wird **2c** als schwach gelbes, kristallines Produkt erhalten. Ausb. 0.71 g (35%), Schmp. 67–68 °C. – MS (70 eV): $m/e = 202$ (100%, M^{+}); 187 (40%, $M - CH_3$); 171 (8%, $M - P$); 159 (20%, 187 – CO); 158 (7%, $M - HCP$); 133 (34%, 159 – C_2H_2); 115 (18%, $p-CH_3OC_6H_4C \equiv CH^{+}$); 70 (26%, $C_3H_3P^{+}$). – Hochauflösung (311 A): $m/e = 202.0540$ ($C_{12}H_{11}OP = 202.0547$); 187.0315 ($C_{11}H_8OP = 187.0313$); 159.0359 ($C_{10}H_8P = 159.0363$); 133.0206 ($C_8H_6P = 133.0207$).

$C_{12}H_{11}OP$ (202.2) Ber. C 71.28 H 5.48 Gef. C 70.99 H 5.40

3-(4-Bromphenyl)- λ^3 -phosphorin (**2d**): Die Thermolyse beginnt bei 170 °C, man erhitzt innerhalb von 10 min bis zur Endtemperatur von 300 °C. Die Destillation liefert bei 170 °C (Badtemp.)/0.01 Torr **2d** als farbloses, kristallines Produkt. Ausb. 0.98 g (39%), Schmp. 68–69 °C (aus absol. *n*-Pentan).

$C_{11}H_8BrP$ (251.1) Ber. C 52.63 H 3.19 Gef. C 52.43 H 3.01

1,1-Dimethoxy-3-phenyl- λ^5 -phosphorin (**21**): In einem 100-ml-Schlenkkolben wird die Lösung von 0.65 g (3.00 mmol) **2a** in einer Mischung von 30 ml Benzol und 30 ml Methanol mit 1.00 g (4.00 mmol) $Hg(OAc)_2$ versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Quecksilber. Man erhitzt noch 3 h unter Rückfluß zum Sieden, nach 2 h hat sich die Lösung dunkelgrün gefärbt. Durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Ether erhält man eine gelbe Fraktion, aus der **21** als gelbes, kristallines Produkt isoliert wird. Ausb. 300 mg (44%), Schmp. 51–52 °C.

$C_{13}H_{15}O_2P$ (234.2) Ber. C 66.66 H 6.45 Gef. C 66.39 H 6.37

- 1) G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966).
- 2) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 475 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 944 (1967).
- 3) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 947 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 458 (1967).
- 4) A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971).
- 5) G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.* **85**, 990 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 931 (1973).
- 6) A. J. Ashe und P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1804 (1971).
- 7) G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 919.
- 8) G. Märkl und D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4381.
- 9) S. H. Metzger, O. H. Basedow und A. F. Isbell, *J. Org. Chem.* **29**, 627 (1964); W. Voskuil und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 993 (1962).
- 10) H. Voskuil und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 993 (1962); W. Voskuil, *Dissertation*, Univ. Utrecht 1963.
- 11) M. Simalty und H. Chahine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4938; *C. R. Acad. Sci.* **266**, 1098 (1968); M. Simalty und M. H. Mebazaa, *Tetrahedron* **28**, 3343 (1972); F. Fugnitto, M. H. Mebazaa und M. Simalty, *C. R. Acad. Sci.* **274**, 2206 (1972).
- 12) D. Matthes, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1974.
- 13) S. Riembauer, *Schwerpunktspraktikum*, Univ. Regensburg 1981.
- 14) G. Märkl, G. Habel und H. Baier, *Phosphorus Sulfur* **5**, 257 (1979).
- 15) G. Märkl und G. Habel, *Phosphorus Sulfur* **5**, 27 (1978).
- 16) G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1215; G. Märkl, D. E. Fischer und H. Olbrich, ebenda **1970**, 645.
- 17) G. Märkl und K. H. Heier, *Angew. Chem.* **84**, 1067 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1017 (1972); G. Märkl und D. Matthes, *Angew. Chem.* **84**, 1069 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1019 (1972).
- 18) H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **110**, 395 (1977).
- 19) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 59 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 87 (1967).

- 20) Th. Klebach, C. Jongmsma und F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **98**, 14 (1978).
- 21) H. G. Kuivila, Reactions of Organotinhydrides with Organic Compounds, in Adv. Organomet. Chem. **1**, 47 (1964).
- 22) L. Horner und W.-D. Balzer, Tetrahedron Lett. **1965**, 1157; K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7012 (1969).
- 23) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **97**, 1988 (1964); **98**, 171 (1965); Shell International Research Maatschappij N. V. (Erf. H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte), D. O. S. 1223 838 (13. Aug. 1964) [Chem. Abstr. **65**, 18619d (1966)].
- 24) G. Märkl, Angew. Chem. **75**, 1121 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 1121 (1964); S. F. Mason, Nature (London) **205**, 495 (1965); R. Vilceanu, A. Balint und Z. Simon, ebenda **217**, 61 (1968); W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4410 (1976).
- 25) G. Märkl, H. Baier, R. Liebl und D. S. Stephenson, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 870.
- 26) K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968); A. Hetteche und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. **1972**, 829; K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 84 (1973).
- 27) H. Kanter und K. Dimroth, Angew. Chem. **84**, 1145 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1090 (1972).
- 28) A. J. Ashe und T. W. Smith, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7861 (1976).
- 29) T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. **1974**, 3179.
- 30) K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 107 (1973); D. E. Fischer, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.
- 31) C. C. Price, T. Parasaran und T. V. Lakshminarayan, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1034 (1966); Kagaku Kogyo **16**, 715 (1963), siehe auch Lit.¹⁵⁾.
- 32) G. Märkl, A. Merz und H. Rausch, Tetrahedron Lett. **1971**, 2989.
- 33) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, Angew. Chem. **79**, 59 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 87 (1967); G. Märkl und A. Merz, Tetrahedron Lett. **1968**, 3611; G. Märkl, C. Martin und W. Weber, ebenda **1981**, 1207.
- 34) G. Märkl und C. Martin, Angew. Chem. **86**, 445 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 408 (1974).
- 35) D. S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Reson. **37**, 395 (1980); siehe auch Nachr. Chem. Techn. Lab. **28**, 152 (1980).
- 36) C. W. Haigh, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **4**, 311 (1971).

[146/82]