

Synthese 3,4- und 3,5-disubstituierter λ^3 - und λ^5 -Phosphorine aus 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxiden

Gottfried Märkl* und Klaus Hock

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

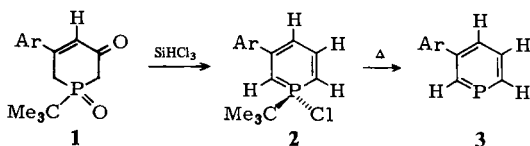
Eingegangen am 16. Juli 1982

Ausgehend von Di(1-butinyl)-1-*tert*-butylphosphan (4) werden durch Umsetzung mit Aryl(brommethyl)ketonen die 4-(1-Butinyl)-4-*tert*-butyl-2-ethyl-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromide 5 erhalten. Der Alkaliabbau von 5 liefert die 4-*tert*-Butyl-2-ethyl-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-oxide 6, die in siedender ethanolischer Salzsäure unter Etherspaltung und anschließender Aldolkondensation in die 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide (7) übergehen. Bei der Reduktion von 7 mit Silicochloroform werden die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor-4-methyl- λ^5 -phosphorine 8 gebildet, die sich bei 250 – 270 °C in guten Ausbeuten zu den 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorinen 9 thermolysieren lassen. Im Verlaufe der Umsetzung von 7 mit Silicochloroform kommt es – in Abhängigkeit vom Arylrest – zum Teil zu einer 1,2-Methylverschiebung zu den 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor-5-methyl- λ^5 -phosphorinen 12, die bei der Thermolyse die 3-Aryl-5-methyl- λ^3 -phosphorine 10 ergeben. – Die $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ -, IR-, UV- und Massenspektren werden diskutiert.

Synthesis of 3,4- and 3,5-Disubstituted λ^3 - and λ^5 -Phosphorins from 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinone 1-Oxides

Starting from di(1-butinyl)-*tert*-butylphosphane (4) by reaction with aryl(bromomethyl)ketones the 4-(1-butinyl)-4-*tert*-butyl-2-ethyl-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-ium bromides 5 are formed. By alkaline degradation 5 give the 4-*tert*-butyl-2-ethyl-6-R-4*H*-1,4-oxaphosphorin 4-oxides 6. Treatment of 6 with refluxing ethanolic hydrochloric acid induces ether cleavage followed by aldol condensation to give the 5-aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinone 1-oxides (7). Reduction of 7 with silicochloroform leads to the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1-chloro-4-methyl- λ^5 -phosphorins 8, which are thermolyzed at 250 – 270 °C to give the 3-aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorins 9 in good yields. During the reaction of 7 with silicochloroform 1,2-migration of the methyl group occurs to some extent – depending on the nature of the aryl group – and the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1-chloro-5-methyl- λ^5 -phosphorins 12 are formed, which are thermolyzed to give the corresponding 3-aryl-5-methyl- λ^3 -phosphorins 10. – The $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, $^{31}\text{P NMR}$, IR, UV, and mass spectra are discussed.

Wir berichteten kürzlich über die Synthese von 3-Aryl- λ^3 -phosphorinen 3 durch Thermolyse der 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine 2, die aus den 5-Aryl-1-

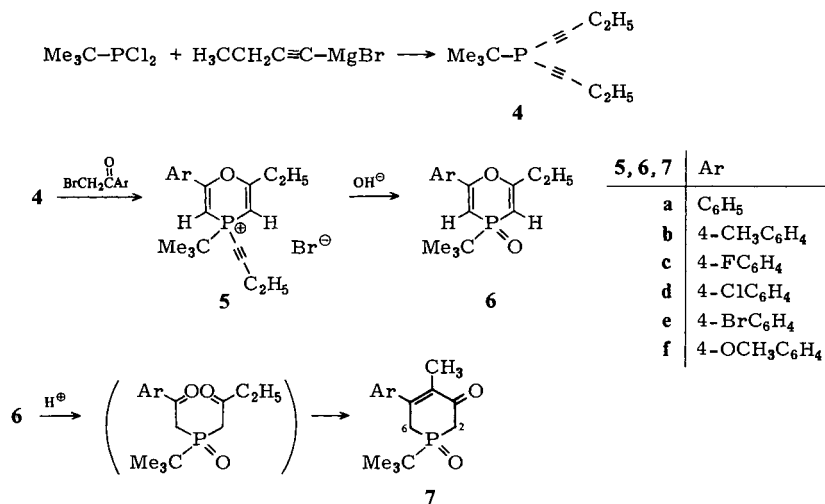


tert-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxiden **1** durch Umsetzung mit Silicchloroform erhalten werden^{1,2)}.

Wir können zeigen, daß sich auch die disubstituierten 4-Alkyl-3-aryl- λ^3 -phosphorine (**9**) nach einem analogen Synthesepinzip aus den 4-Alkyl-5-aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxiden **7** darstellen lassen.

1. Synthese der 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide (**7**)

Das als Edukt für die Darstellung von **7** notwendige Di(1-butinyl)-*tert*-butylphosphan (**4**) wird durch Umsetzung von (1-Butinyl)magnesiumbromid mit *tert*-Butyldichlorphosphan³⁾ in 61proz. Ausbeute als farbloses Öl erhalten.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** bietet einige Besonderheiten. Das 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt das Signal der $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe bei 1.20 ppm (d), $^3J_{\text{P}/\text{H}} = 14.85$ Hz. Das Triplet der CH_3 -Gruppe des Ethylrestes ($\delta = 1.17$; $J_{\text{H}/\text{H}} = 7.47$ Hz) erfährt durch eine Fernkopplung mit dem 3-bindigen Phosphor eine Feinaufspaltung ($^5J_{\text{P}/\text{H}} = 0.55$ Hz). Die Signale des Quartetts der CH_2 -Gruppe werden durch die Phosphorkopplung jeweils zu Dubletts ($\delta = 2.34$; $^4J_{\text{P}/\text{H}} = 1.34$ Hz) mit zusätzlicher Feinstruktur aufgespalten. Das hochaufgelöste 250-MHz-Spektrum der Signale der CH_2 -Gruppe läßt sich nur so deuten, daß die CH_2 -Protonen magnetisch nicht äquivalent sind und ein ABM_3X -System darstellen.

Abb. 1a zeigt das hochaufgelöste 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum, Abb. 1b das hochaufgelöste 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4**.

Bei der Quartärsalzbildung von **4** mit Aryl(brommethyl)ketonen in absol. Chloroform bilden sich unmittelbar in 65–100proz. Ausbeute die 4*H*-1,4-Oxaphosphorin-4-ium-Salze **5**, die beim Alkaliabbau mit wäßriger Natronlauge in siedendem Ethanol glatt und regiospezifisch in 50–98proz. Ausbeute in die 4*H*-1,4-Oxaphosphorin-4-oxide **6** übergehen.

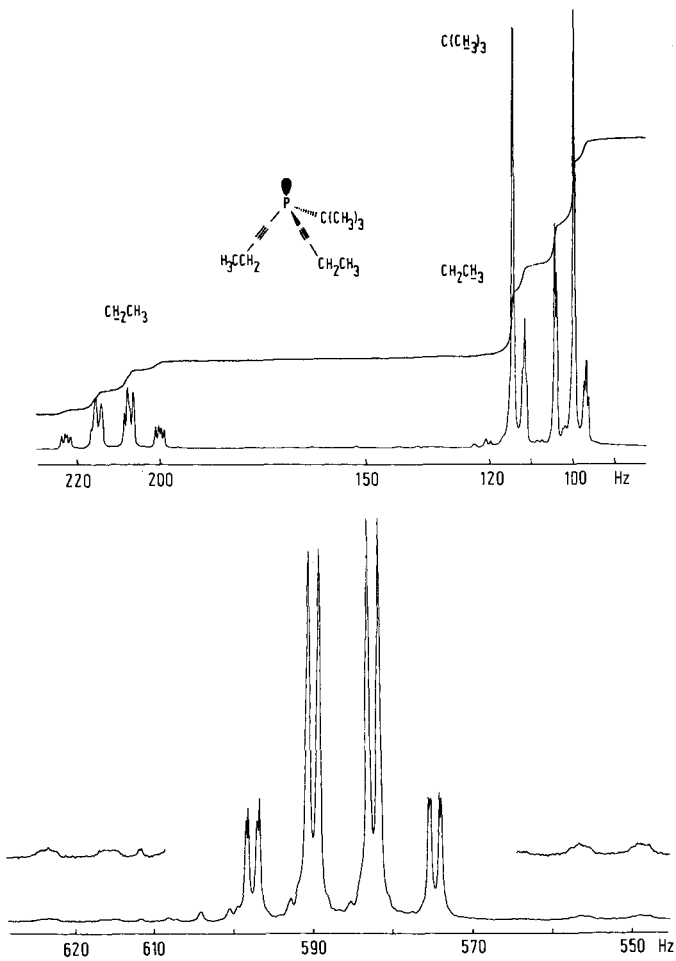


Abb. 1a. 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Di(1-butinyl)-*tert*-butylphosphan (**4**)

Abb. 1b. 250-MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum (CDCl_3) der Methylenprotonen von **4**

In Tab. 1 und 2 sind die physikalischen und spektroskopischen Daten von **5** und **6** zusammengestellt.

In den ^1H -NMR-Spektren der Oxaphosphoriniumsalze **5** koppelt die *tert*-Butylgruppe mit dem Phosphor mit $^3J_{\text{P}/\text{H}} = 20$ Hz, in den Oxaphosphorinoxiden **6** mit $^3J_{\text{P}/\text{H}} \approx 16 - 17$ Hz; in **5** wie in **6** zeigen die Vinylprotonen H^5 in Nachbarstellung zum Arylrest (6.40 – 6.62 ppm (**5**), 5.73 – 5.98 ppm (**6**)) im Vergleich zur Lage der Resonanzsignale von H^3 in Nachbarschaft zur Ethylgruppe (6.20 – 6.30 ppm (**5**), 5.30 – 5.46 ppm (**6**)) die größere Tieffeldverschiebung.

Die Kopplungskonstanten $J(\text{P}/\text{H}^3)$ und $J(\text{P}/\text{H}^5)$ in **5** sind verschieden (8 – 9 Hz bzw. 6 – 7 Hz), in **6** hingegen sind die P/H-Kopplungen P/H^3 und P/H^5 praktisch gleich.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , 60 MHz) der 6-Aryl-4-(1-butinyl)-4-*tert*-butyl-2-ethyl-butyl-2-ethyl-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromide **5**

Verb. Ar	Chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz)						
	H^3 $2J_{\text{P/H}}$	$4J_{\text{HB/HB}}$	H^5 $2J_{\text{P/H}}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $3J_{\text{P/H}}$	$\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $3J_{\text{H/H}}$	$\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $4J_{\text{P/H}}$	Ar
5a C_6H_5	6.25 (2 d) 9 Hz	4 Hz	6.55 (2 d) 6 Hz	1.43 (d) 20 Hz	≈ 1.40 (t) $\approx 10-11$ Hz ≈ 1.42 (t) ≈ 7 Hz	≈ 2.55 (2 q) 3-4 Hz	7.33-7.56 (m)
5b $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	6.25 (2 d) 8 Hz	4 Hz	6.40 (2 d) 6 Hz	1.43 (d) 20 Hz	≈ 1.40 (t) $\approx 10-11$ Hz ≈ 1.43 (t) ≈ 8 Hz	≈ 2.58 (2 q) 3-4 Hz	$p\text{-CH}_3$: 1.50 (s); 7.43 (d), 7.65 (d), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz 7.34-8.0 (m)
5c $p\text{-FC}_6\text{H}_4$	6.25 (2 d) 9 Hz	4 Hz	6.58 (2 d) 6 Hz	1.45 (d) 20 Hz	≈ 1.40 (t) $\approx 10-11$ Hz ≈ 1.44 (t) ≈ 8 Hz	≈ 2.56 (2 q) 3-4 Hz	7.34-8.0 (m)
5d $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	6.30 (2 d) 8 Hz	≈ 4 Hz	6.62 (2 d) 7 Hz	1.48 (d) 20 Hz	≈ 1.40 (t) $\approx 10-11$ Hz ≈ 1.42 (t) ≈ 8 Hz	2.52 (2 q) 3-4 Hz	7.20-7.90 (m)
5e $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	6.28 (2 d) 9 Hz	≈ 4 Hz	6.60 (2 d) 7 Hz	1.50 (d) 20 Hz	≈ 1.34 (t) $\approx 10-11$ Hz ≈ 1.43 (t) ≈ 8 Hz	2.60 (2 q) 3-4 Hz	7.20-7.80 (m)
5f $p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	6.20 (2 d) 8 Hz	≈ 4 Hz	6.46 (2 d) 6 Hz	1.43 (d) 20 Hz	≈ 1.41 (t) $\approx 10-11$ Hz ≈ 1.45 (t) ≈ 8 Hz	2.42 (2 q) 3-4 Hz	OCH_3 : 3.88 (s); 7.50 (d), 7.56 (d), $J_{\text{AB}} = 10$ Hz

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , 60 MHz) der 6-Aryl-4-*tert*-butyl-2-ethyl-4*H*-1,4-oxaphosphorin-4-oxide 6

Verb. Ar	H^3 $^2J_{\text{P/H}}$	$^4J_{\text{H}^3/\text{H}^5}$	H^5 $^2J_{\text{P/H}}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $^3J_{\text{P/H}}$	Chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $^3J_{\text{H/H}}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ar
6a C_6H_5	5.33 (2 d) 4 Hz		5.86 (2 d) 4 Hz	1.17 (d) 16 Hz	1.26 (t) 8 Hz	2.53 (q)	7.03–7.80 (m)
6b <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	5.38 (2 d) 4 Hz	3 Hz	5.78 (2 d) 4 Hz	1.19 (d) 16 Hz	1.28 (t) 8 Hz	2.55 (q)	CH_3 : 1.55 (s); 7.53 (d), 7.65 (d), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz
6c <i>p</i> - FC_6H_4	5.40 (2 d) ^a 4 Hz	≈ 3 Hz	5.68 (2 d) ^a 4 Hz	1.14 (d) 17 Hz	1.23 (t) 7 Hz	2.53 (q)	6.90–7.70 (m)
6d <i>p</i> - ClC_6H_4	5.46 (2 d) ^a 4 Hz	4 Hz	5.98 (2 d) ^a 4 Hz	1.15 (d) 17 Hz	1.28 (t) 8 Hz	2.58 (q)	7.49 (d); 7.65 (d), $J_{\text{AB}} = 10$ Hz
6e <i>p</i> - BrC_6H_4	5.36 (2 d) ^a 4 Hz	≈ 4 Hz	5.88 (2 d) ^a 4 Hz	1.13 (d) 16 Hz	1.25 (t) 8 Hz	2.52 (q)	7.36–7.60 (m); 7.40 (d), 7.56 (d), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz
6f <i>p</i> - $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	5.30 (2 d) ^a 4 Hz	≈ 4 Hz	5.73 (2 d) ^a 4 Hz	1.13 (d) 16 Hz	1.25 (t) 8 Hz	2.47 (q)	OCH_3 : 3.79 (s); 7.08 (d), 7.23 (d), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz

a) Wegen der gleichen Kopplungskonstanten treten diese Dubletts als Pseudotriplets auf.

H^3 und H^5 koppeln in einer W-Kopplung über den 4-bindigen Phosphoniumsalz- bzw. Phosphanoxid-Phosphor hinweg mit ${}^4J_{H^3/H^5} = 4$ Hz (5) bzw. 3–4 Hz (6). Die Ethylgruppen in 5 wie in 6 zeigen keine P/H-Kopplung.

Die säurekatalysierte Spaltung der Divinylether 6 durch Umsetzung mit konz. Salzsäure in siedendem Ethanol führt über die Zwischenstufe der Diketone hinaus unter Aldolkondensation direkt zu den 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxiden 7, die in 50–97proz. Ausbeute als farblose, kristalline Substanzen erhalten werden⁴⁾.

In Tab. 3 sind die spektroskopischen Daten von 7 aufgeführt.

Tab. 3. 1H -NMR-Spektren ($CDCl_3$, 60 MHz) der 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide 7

Verb. Ar	$C_3(CH_3)_3$ $J_{P/H}$	Chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz)			Aryl-H
		CH_3	CH_2 (2) ${}^2J_{P/H}$ ^{a)}	CH_2 (6) ${}^2J_{P/H}$ ^{a)}	
7a C_6H_5	1.33 (d) 16 Hz	1.78 (s)	3.22 (d) 13 Hz	3.04 (d) 15 Hz	7.10–7.58 (m)
7b p - $CH_3C_6H_4$	1.22 (d) 16 Hz	1.70 (s)	3.08 (d) 13 Hz	2.93 (d) 14 Hz	CH_3 : 2.20 (s); 7.00 (d), 6.84 (d), $J_{AB} = 8$ Hz
7c p - FC_6H_4	1.23 (d) 15 Hz	1.75 (s)	3.15 (d) 13 Hz	2.96 (d) 12 Hz	6.96–7.16 (m)
7d p - ClC_6H_4	1.24 (d) 16 Hz	1.79 (s)	3.24 (d) 12 Hz	3.08 (d) 10 Hz	7.13–7.60 (m)
7e p - BrC_6H_4	1.21 (d) 16 Hz	1.73 (s)	3.32 (d) 12 Hz	2.97 (d) 12 Hz	7.17 (d); 7.31 (d), $J_{AB} = 8$ Hz
7f p - $OCH_3C_6H_4$	1.19 (d) 15 Hz	1.73 (s)	3.11 (d) 12 Hz	2.97 (d) 13 Hz	OCH_3 : 3.75 (s); 6.90 (d); 7.03 (d), $J_{AB} = 8$ Hz

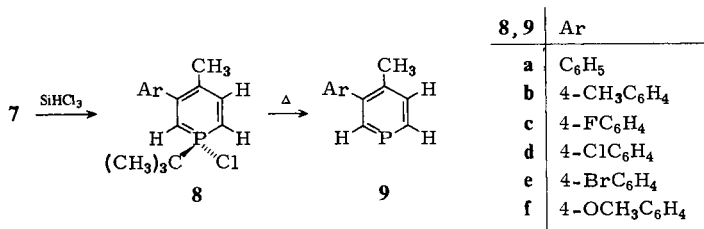
a) Die Dubletts sind durch eine H^2/H^6 -Kopplung verbreitert.

2. 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor-4-methyl- λ^5 -phosphorine (8), 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine (9)

Die Umsetzung der Phosphorinonoxide 7 mit überschüssigem Silicchloroform in siedendem Benzol liefert nach dem Abziehen des noch vorhandenen $SiHCl_3$ harzige Rohprodukte, die nach der direkten Thermolyse bei 250–280°C und anschließender Destillation im Hochvakuum die 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine 9 in 31–65proz. Ausbeute als viskose, farblose, an der Luft leicht oxidierbare Öle liefern. Damit werden in 3,4-Stellung disubstituierte λ^3 -Phosphorine erstmals zugänglich.

Entsprechend zu der kürzlich von uns veröffentlichten Synthese der 3-Aryl- λ^3 -phosphorine 3¹⁾ muß man annehmen, daß auch hier die 1-*tert*-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine 8 als Zwischenverbindungen entstehen. Bei der Destillation der Umsetzungsprodukte von 7 mit $SiHCl_3$ bei 150–160°C/0.01 Torr lassen sich die λ^5 -Phosphorine 8 tatsächlich isolieren; da sich aber auch unter diesen schonenden Bedingungen eine teilweise Thermolyse zu den λ^3 -Phosphorinen 9 nicht vermeiden läßt, wurde auf die Reindarstellung von 8 verzichtet.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Rohprodukte der Phosphorine **9a**, **b** und **f** zeigen jeweils die Anwesenheit eines Nebenproduktes (in **9a** etwa 15–16%, in **9b** 40%, in **9f** 23%), das auch durch HPLC nachgewiesen werden kann. Mit Hilfe der präparativen HPLC gelingt die Reindarstellung der entsprechenden λ^3 -Phosphorine **9**. Bei den zugleich abgetrennten und rein erhaltenen Nebenprodukten handelt es sich um die 3-Aryl-5-methyl- λ^3 -phosphorine **10**, über die weiter unten berichtet wird.



Die ^1H -NMR-Spektren der λ^3 -Phosphorine **9** (Tab. 4) sind in erster Näherung ABCX-Systeme, die CH_3 -Gruppe in 4-Stellung zeigt zusätzlich schwache Kopplungen mit H^2 ($^5J_{\text{H}/\text{H}} = 0.28 - 0.63$ Hz), H^5 ($^4J_{\text{H}/\text{H}} = 0.61 - 0.77$ Hz) und H^6 ($^5J_{\text{H}/\text{H}} = 0.29 - 0.58$ Hz). Die Kopplung der CH_3 -Protonen mit dem Phosphor ($^5J_{\text{P}/\text{H}} = 3.28 - 3.96$ Hz) bewirkt eine zusätzliche Aufspaltung des CH_3 -Signals. Charakteristisch für die ^1H -NMR-Spektren der λ^3 -Phosphorine liegen – wie dies bereits für das unsubstituierte Phosphorin⁵⁾ und für die in 4-Stellung monosubstituierten Phosphorine⁶⁾ gezeigt wurde – die α -ständigen Ringprotonen H^2 und H^6 bei sehr tiefem Feld (H^2 : 8.49–8.54 ppm; H^6 : 8.59–8.64 ppm), auch die zum Heteroatom β -ständigen Protonen H^5 sind gegenüber dem ^1H -Resonanzsignal des Benzols noch deutlich zu tiefem Feld verschoben (7.84–7.85 ppm).

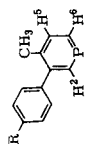
Interessanterweise liegen die Signale der α -Protonen H^6 bei tieferem Feld als die von H^2 (in Nachbarschaft zum Arylsubstituenten), während bei den 3-Aryl- λ^3 -phosphorinen **3** die Verhältnisse umgekehrt sind. Möglicherweise wird der Arylrest in **9** durch die Methylgruppe in 4-Stellung aus der Ebene herausgedreht, H^2 gerät dadurch in den inneren Anisotropiekegel des Benzolkerns und erfährt eine Hochfeldverschiebung.

In Tab. 5 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der Phosphorine **9** aufgeführt⁸⁾, zum Vergleich wurden die Werte einiger Phosphorine mit anderen Substitutionsmustern mitaufgenommen.

Die ^{31}P -Tiefeldverschiebungen von **9** bei $\delta = 186.00 - 188.85$ (gegen H_3PO_4 als externen Standard) zeigen, daß die Lage der ^{31}P -Resonanzsignale weitgehend unabhängig von der Substitution und vom Substitutionsmuster der λ^3 -Phosphorine ist.

Abb. 2 zeigt das hochaufgelöste ^{31}P -NMR-Spektrum von **9c**. Die zu beobachtenden 6 Quartetts im Intensitätsverhältnis 1:1:2:2:1:1 sind das Ergebnis von $^2J_{\text{P}/\text{H}}$ -Kopplungen mit H^2 und H^6 , $^3J_{\text{P}/\text{H}}$ -Kopplungen mit H^5 und $^5J_{\text{P}/\text{H}}$ -Fernkopplungen mit der CH_3 -Gruppe in 4-Stellung. Die aus den ^{31}P -Spektren ermittelten P/H-Kopplungen sind in Tab. 4 mitaufgenommen, sie stimmen gut überein mit den nach LAOCOON-LAME⁷⁾ aus den ^1H -NMR-Spektren berechneten Werten.

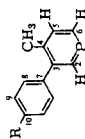
Die δ - und J_{PC} -Werte der ^{13}C -Spektren von **9** sind in Tab. 6 angegeben.

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz, CDCl_3) der λ^3 -Phosphorine **9** und nach LAOCOON-LAME⁷⁾ berechnete δ - und J -Werte für H^2, H^5 und H^6


Verb. R	H^2	Chemische Verschiebung δ (ppm) H^5 CH_3	Aryl	P/H^2 P/H^6	P/H^5 P/CH_3	H^5/H^6 H^2/H^6	H^2/H^5 CH_3/H^2	CH_3/H^5 CH_3/H^6
9a	8.54	8.63	7.19 – 7.53	36.40 36.68	8.56 3.38	10.73 2.90	0.33 0.63	0.61 0.58
9b	8.53	8.61	7.10 – 7.30	36.41 36.69	8.52 3.28	10.74 2.87	0.44 0.57	0.70 0.54
9c	8.50	8.62	6.96 – 7.33	36.43 36.76	8.96 3.96	10.24 3.05	0.56 0.43	0.77 0.42
9d	8.50	8.64	7.13 – 7.47	36.78 36.58	8.71 3.30	10.56 2.76	0.52 0.28	0.71 0.29
9e	8.49	8.63	7.07 – 7.62	36.07 36.89	8.94 3.74	10.25 2.88	0.52 0.56	0.71 0.50
9f	8.52	8.59	6.86 – 7.27	36.00 36.45	8.04 3.30	10.53 2.53	0.61 0.53	0.64 0.54

 Tab. 5. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) der λ^3 -Phosphorine **9** (zum Vergleich wurden die bekannten Werte einiger anderer λ^3 -Phosphorine mitaufgenommen)

Verb. R	δ (ppm) H_3PO_4 (extern)	Kopplungskonstanten J (Hz)				Verb. R	δ (ppm) H_3PO_4 (extern)
		J_{P/H^2}	J_{P/H^6}	J_{P/H^5}	$J_{\text{P}/\text{H}(\text{CH}_3)}$		
9b	187.75	36.87	36.25	8.75	3.75	Phosphorin ⁹⁾	212.0
9c	186.00	36.56	36.87	9.06	3.60	2,4,6-Triphenyl- phosphorin ⁹⁾	178.2
9d	186.66	35.50	35.75	9.37	3.45	2-Phenyl-1- phospha- naphthalin ¹⁰⁾	197.0
9f	188.85	36.56	36.44	9.06	3.75		

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Spektren der 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine **9** (CDCl_3 , 22.63 MHz)

Verb. R	C^2 $^1J_{\text{P/C}}$	C^6 $^1J_{\text{P/C}}$	C^3 $^2J_{\text{P/C}}$	C^4 $^3J_{\text{P/C}}$	C^5 $^2J_{\text{P/C}}$	C^7 $^3J_{\text{P/C}}$	$\text{C}^8, \text{C}^{10}$ C^{10}	CH_3 $^4J_{\text{P/C}}$	R
9a	152.81	154.91	147.96	137.26	136.69	143.16	128.26; 129.91	22.81	—
H	50.47	53.99	16.43	19.95	15.26	3.52	127.95	2.35	—
9b	152.71	155.12	146.31	137.46	136.99	140.42	128.26; 128.31	22.91	23.79
CH_3	50.47	53.99	15.75	22.30	15.26	3.52	—	2.35	—
9ca)	153.17	155.17	147.16	137.62	137.26	139.30	130.07; 115.04	22.86	—
F	50.47	53.99	15.26	19.95	15.26	3.52	161.71	2.35	—
9d	153.33	154.96	146.87	137.41	137.15	141.71	128.36; 129.81	22.81	—
Cl	50.47	53.99	16.43	19.95	15.26	3.52	133.18	2.35	—
9e	153.33	154.86	147.63	138.19	137.15	142.18	131.27; 130.13	22.81	—
Br	50.47	53.99	15.20	19.95	15.26	3.52	121.32	2.35	—
9f	152.60	155.27	147.91	137.84	137.60	153.80	129.61; 130.59	23.02	55.16
OCH_3	50.47	53.99	14.85	19.80	15.26	3.52	158.69	—	—

a) Die F/C-Kopplungen der Aryl-C-Atome betragen: $\delta = 130.07, J_{\text{F/C}^9} = 7.04 \text{ Hz}, J_{\text{F/C}^8} = 21.13 \text{ Hz}, J_{\text{F/C}^{10}} = 246.84 \text{ Hz}$. — b) Eine exakte Zuordnung zu C^8 bzw. C^9 ist nicht möglich.

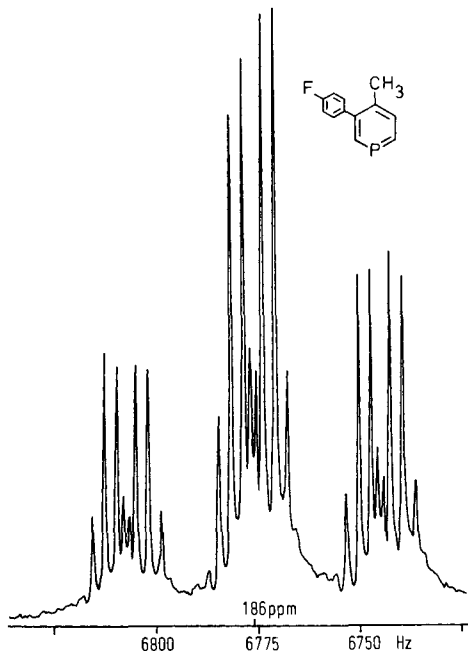


Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum (36.43 MHz; CDCl_3) von 3-(4-Fluorphenyl)-4-methyl- λ^3 -phosphorin (**9c**)

Zum Vergleich werden in Abb. 3 die δ - und J_{PC} -Werte von **9a** mit denen des unsubstituierten λ^3 -Phosphorins⁵⁾, von 3-Phenyl- λ^3 -phosphorin¹⁾, 4-Phenyl- λ^3 -phosphorin⁶⁾ und 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- λ^3 -phosphorin¹¹⁾ verglichen.

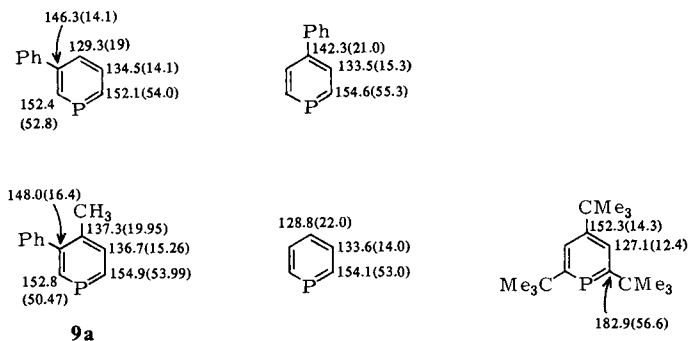
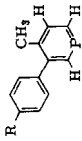


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Daten von λ^3 -Phosphorinen

Die unsubstituierten, zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatome C^2 , C^6 sind gegenüber dem Benzolsignal ($\delta = 128.7$) stark zu tiefem Feld in den Bereich von $\delta = 152 - 155$ verschoben mit PC-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PC}} = 53 - 55$ Hz. Die β -ständigen unsubstituierten Kohlenstoffatome C^3 , C^5 liegen im Bereich von $\delta = 133 - 137$ mit PC-Kopplungen $^2J_{\text{PC}} = 12 - 15$ Hz und sind damit

Tab. 7. Massenspektren (70 eV) der 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine 9

Verb. R	m/e (% rel. Int.)	M^+	$[M - \cdot H]^+$	$[M - \cdot H - 2H]^+$	$[M - \cdot CH_3]^+$	$[M - CH_4]^+$	$[M - \cdot X]^+$	$[M - HX]^+$	$[M - \cdot H - HX]^+$
9a	186 (100)	185 (26)	183 (21)	171 (46)	170 (18)	—	(185) (26)	—	(183) (21)
H	200 (100)	199 (16)	197 (7)	185 (53)	184 (10)	(184) (10)	185 (53)	184 (10)	183 (26)
CH ₃	204 (100)	203 (19)	201 (16)	189 (36)	188 (10)	184 (5)	185 (2)	184 (5)	—
F	220 (100)	219 (6)	217 (2)	205 (10)	204 (1)	184 (16)	185 (57)	184 (16)	183 (42)
Cl	264 (100)	263 (1)	261 (<1)	249 (2)	248 (<1)	184 (29)	185 (83)	184 (29)	183 (88)
9e ^a	216 (100)	215 (8)	213 (2)	201 (29)	200 (3)	184 (7)	185 (11)	184 (7)	183 (11)

a) $[M - \cdot CH_3 - \cdot Br]^+$ m/e 170 (49%), $[M - PH]$ 232 (2%), $[C_8H_6Br]^+$ 183 (90%).

gegenüber dem Wert für Benzol nur noch geringfügig tieffeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen für das γ -ständige Kohlenstoffatom (C^4), $\delta = 128 - 129$ ($^3J_{PC} = 19 - 22$ Hz), sind praktisch identisch mit δ_C (Benzol).

Während die PC-Kopplungskonstanten der Phosphorin-C-Atome auch bei Alkyl- oder Aryl-substitution praktisch unverändert bleiben, erfahren die δ -Werte beträchtliche Tieffeldverschiebungen.

α -Substitution: $\Delta\delta(C^2, C^6) = 30 - 40$ ppm [$\Delta\delta(C(CH_3)_3) = 30$ ppm; $\Delta\delta(C_6H_5) = 37$ ppm];

β -Substitution: $\Delta\delta(C^3, C^5) = 10 - 15$ ppm [$\Delta\delta(C_6H_5) = 13$ ppm];

γ -Substitution: $\Delta\delta(C^4) = 8 - 23$ ppm; [$\Delta\delta(CH_3) = 8$ ppm; $\Delta\delta(C_6H_5) = 13$ ppm; $\Delta\delta(C(CH_3)_3) = 23$ ppm].

Die zusätzlichen Tieffeldverschiebungen bei Substitution in α -Stellung sind außerordentlich groß, die $\Delta\delta$ -Werte bei Substitution in β - und γ -Stellung sind im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Alkyl- und Aryl-Inkrementen substituierter Benzole [$\Delta\delta(C(CH_3)_3) = 22.1$ ppm; $\Delta\delta(CH_3) = 9.3$ ppm; $\Delta\delta(C_6H_5) = 13.0$ ppm]¹².

In den Massenspektren (Tab. 7) der λ^3 -Phosphorine **9** treten die Molekülpeaks mit höchster relativer Intensität auf. Die Massenspektren werden im Gegensatz zu denen der 3-Aryl- λ^3 -phosphorine **3**¹⁾ hauptsächlich durch die Methylgruppe in 4-Stellung bestimmt. Die Fragmente $[M - \cdot CH_3]^+$, $[M - CH_3]^+$ und die von Folgereaktionen des Phosphorin- CH_2^+ -Kations (wahrscheinlich Ringschluß zum Phosphorfluoren-Ringsystem) $[M - \cdot H - 2H]^+$ bzw. $[M - \cdot H - HX]^+$, X = CH_3 , Cl, Br, sich ableitenden Bruchstücke treten am häufigsten auf.

Tab. 8. UV-Spektren der 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine **9** (EtOH); zum Vergleich wurden die Werte der 3-Aryl- λ^3 -phosphorine **3** mitaufgeführt

Verb. R	λ_{max} [nm] (ϵ)				
9a	216		251		320
H	(17600)		(26100)		(1000)
9b	211	239		256 sh	274 sh
CH ₃	(21800)	(17900)		(12600)	(4400)
3b	—	240		—	274
CH ₃		(32700)			(14800)
9c	208	235		260	274 sh
F	(21900)	(18000)		(12600)	(5700)
9d	210	237		\approx 256 sh	—
Cl	(22900)	(16600)		(12200)	—
9e	212	240		262 sh	—
Br	(23800)	(23300)		(13700)	—
3e	212	244		265	—
Br	(28200)	(38000)		(19000)	—
9f	210		250		284 sh
OCH ₃	(6500)		(4400)		(2100)
3f	212		247		282
OCH ₃	(49800)		(41600)		(28200)

In den UV-Spektren (Tab. 8, Abb. 4) der λ^3 -Phosphorine **9** treten bis zu 5 Absorptionsmaxima im Bereich von 208–212, 235–244, 256–265, 274–284 und bei 304–312 nm auf, einige Maxima werden allerdings nur als Schultern beobachtet.

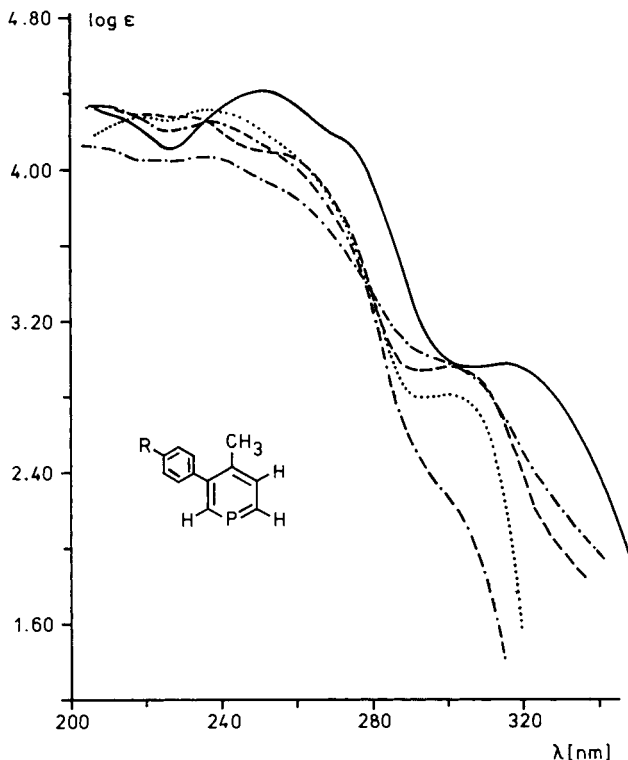
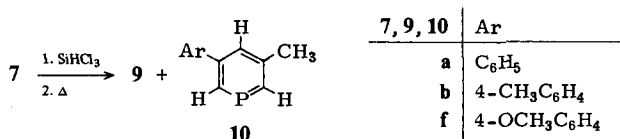


Abb. 4. UV-Spektren der λ^3 -Phosphorine **9** (in Ethanol).
 — **9a** (R = H); - - - **9b** (R = CH₃); - - - **9c** (R = F); - - - **9d** (R = Cl);
 ····· **9e** (R = Br)

In den 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorinen **9** kann sich der Arylsubstituent wegen der benachbarten Methylgruppe nicht planar zum Phosphorinring einstellen. Da diese sterische Mesomeriehemmung im Vergleich mit den UV-Spektren der 3-Aryl- λ^3 -phosphorine¹⁾ keinen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima hat, muß man annehmen, daß die elektronische Wechselwirkung *m*-ständiger Arylsubstituenten in den λ^3 -Phosphorinen gering ist. Hierfür spricht auch, daß das langwellige Absorptionsmaximum im 3-Phenyl- λ^3 -phosphorin bei 262 nm im 4-Phenyl- λ^3 -phosphorin⁶⁾ 22 nm bathochrom nach 284 nm verschoben wird.

3. 3-Aryl-5-methyl- λ^3 -phosphorine **10**

In Abschnitt 2. wurde berichtet, daß die bei der Thermolyse der Umsetzungsprodukte der 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **7a, b, f** mit SiHCl₃ aus den entsprechenden 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor-4-methyl- λ^5 -phosphorinen **8** erhaltenen 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine **9a, b** und **f** in 15–40proz. Anteilen Nebenprodukte enthielten, die nach der HPLC-Abtrennung von **9** chromatographisch rein erhalten und als 3-Aryl-5-methyl- λ^3 -phosphorine **10** identifiziert werden konnten. Tab. 9 zeigt die erhaltenen Ausbeuten.



Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten von **10** (Tab. 10) beweisen die 3,5-Disubstitution einwandfrei. Abb. 5 zeigt das 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum von **10a**.

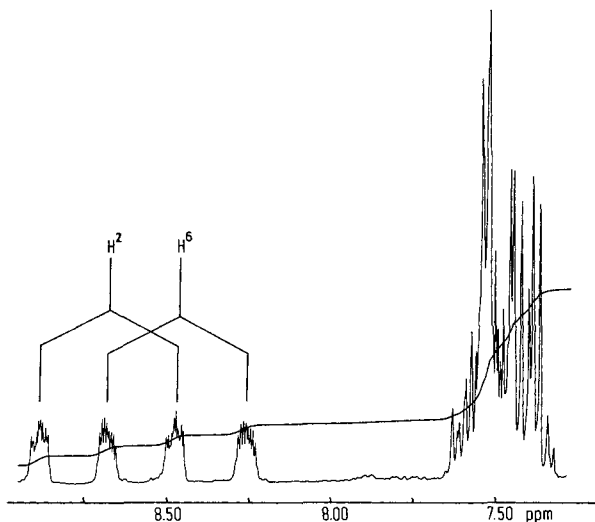


Abb. 5. 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum (CDCl_3) von 5-Methyl-3-phenyl- λ^3 -phosphorin (**10a**)

4. Überlegungen zum Mechanismus der Bildung der 3,5-disubstituierten λ^3 -Phosphorine **10** aus **7**

Wie einleitend formuliert wurde, entstehen bei der Umsetzung der 1,6-Dihydro-3(2H)-phosphorinon-1-oxide **1** mit SiHCl_3 die 1-Chlor- λ^5 -phosphorine **2**, die zu den λ^3 -Phosphorinen **3** thermolysiert werden. Für die Entstehung von **2** hatten wir die Addition von SiHCl_3 an die Carbonylgruppe und Eliminierung von Cl_3SiOH unter Ausbildung der Doppelbindung¹²⁾ sowie einen modifizierten *Horner*-Mechanismus¹³⁾ für die anschließende Umwandlung des Diens in das λ^5 -Phosphorin plausibel gemacht. Eine analoge Sequenz muß auch bei der Darstellung der λ^3 -Phosphorine **9** aus **7** durchlaufen werden.

Die Bildung der 3-Aryl-5-methyl- λ^3 -phosphorine **10** muß demgemäß über die entsprechenden 1-*tert*-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine **12** laufen, die 1,2-Methylverschiebung muß also bei der Umsetzung von **7** mit SiHCl_3 eintreten.

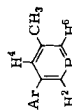
Wir nehmen an, daß die Bildung von **12** aus **7** über die folgenden Reaktionsschritte abläuft:

1. Addition von SiHCl_3 an die Ketocarbonylgruppe von **7**;
2. 1,3-H-Verschiebung im Addukt zu **11**;

Tab. 9. Ausbeuten der aus 7 erhaltenen λ^3 -Phosphorine 9 und 10

Edukt Ar	% Ausb. 9 + 10	Gemisch	% Ausb. 9a)	% Ausb. 10a)
7a	47		26 (9a)	5.5 (10a)
C ₆ H ₅			15 (9b)	10 (10b)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	31		21 (9f)	5 (10f)
7f	35			
p-OCH ₃ C ₆ H ₄				

a) Ausbeuten nach der Reindarstellung durch HPLC.

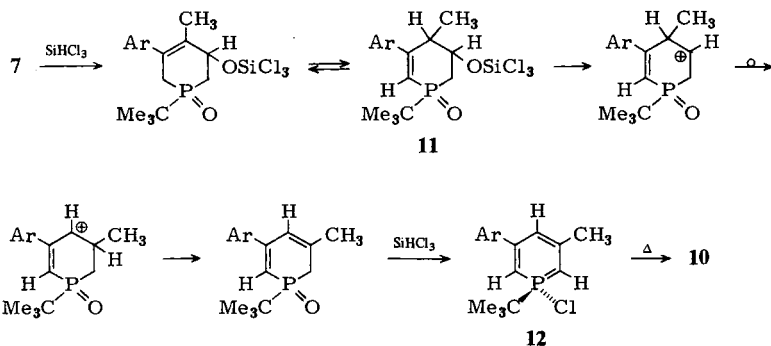
Tab. 10. ¹H-NMR-Spektren (90 MHz, CDCl₃) der λ^3 -Phosphorine 10

Verb. Ar	Chemische Verschiebung δ (ppm)		CH ₃	Kopplungskonstanten J (Hz)				
	H ²	H ⁶		H ² /H ⁶	H ² /H ⁴	H ⁴ /H ⁶	P/H ⁶	
10a C ₆ H ₅	8.82	8.47	2.53 ^{b)}	2.64	1.32	1.32	37.18	37.83 ^{c)}
10b 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	8.65	8.30	2.35	2.82	0.47	0.47	34.74	38.26

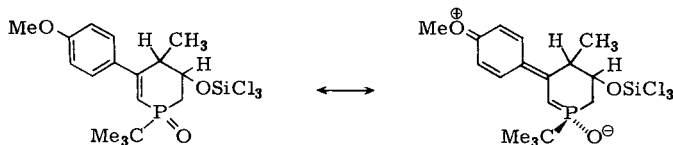
a) H⁴ fällt in den Bereich des aromatischen Multipletts. — b) $J_{P/CH_3} = 1.55$ Hz. — c) J_{CH_3/H^2} , J_{CH_3/H^4} , $J_{CH_3/H^6} \approx 0.66$ Hz.

3. Bildung des Carbenium-Ions in 5-Stellung durch Eliminierung von Cl_3SiO^- .

4. 1,2-Methylverschiebung von Stellung 4 \rightarrow 5 in der Carbenium-Zwischenstufe und Deprotonierung zu **12**.



Dieser Mechanismus könnte auch erklären, warum die Umsetzung nur bei Phosphorinonoxiden **7** beobachtet wird, deren Arylreste in *p*-Stellung Substituenten mit + I- bzw. + M-Effekt tragen. Durch die Umlagerung in **11** kann sich – nach der Reduktion der Ketocarbonylgruppe – eine konjugative Wechselwirkung zwischen den Substituenten in *p*-Stellung des Arylrestes und der $\text{P}=\text{O}$ -Funktion ausbilden.



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 WM 250. – ^{13}C -NMR-Spektren: 22.63-MHz-Bruker-Spektroskop. – Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 5 und dem Varian MAT 311 A von der MS-Abteilung unter Leitung von Herrn Dr. K. Mayer aufgenommen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Programm LAOCOON-LAME⁷⁾ mit dem Rechner TR 440 der *Universität Regensburg* gerechnet. Die erhaltenen Spektren sind mit dem Computer mit Linienbreiten von 0.3 bzw. 0.5 Hz gezeichnet worden (Lorentzian Lineshape).

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi-Gerät SMP 20 unter 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 Kapillarahnh für die Schutzgaszufuhr und Quecksilber-Verschluß gearbeitet.

Di(1-butinyl)-tert-butylphosphan (**4**): In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden unter Reinststickstoff 24.4 g (1.00 mol) Magnesium in 100 ml

absol. Tetrahydrofuran vorgelegt. Hierzu wird eine Lösung von 120 g (1.10 mol) Ethylbromid in 500 ml absol. Tetrahydrofuran so zugetropft, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Nun leitet man bei Raumtemp. 64.0 g (1.20 mol) 1-Butin ein und erhitzt noch 30 min unter Rückfluß zum Sieden. Hierauf tropft man die Lösung von 79.4 g (0.5 mol) *tert*-Butyldichlorphosphan in 100 ml absol. Tetrahydrofuran unter Eiskühlung zu und erhitzt anschließend noch 30 min zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird vom abgeschiedenen Magnesiumsalz mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt und der Salzurückstand mehrmals mit Ether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. bei 40 °C (Badtemp.) entfernt, den Rückstand überführt man in einen 250-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn und destilliert mit einer Kurzweg-Destillationsapparatur unter Stickstoff i. Ölpumpenvak. Das Phosphan **4** wird als farbloses Destillat, Sdp. 64 °C/0.05 Torr, erhalten, Ausb. 59.0 g (61%).

$C_{12}H_{19}P$ (194.2) Ber. C 74.20 H 9.86 Gef. C 74.46 H 10.02

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-(1-Butinyl)-4-tert-butyl-2-ethyl-6-R-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromide (5)

Man löst 19.4 g (100 mmol) **4** in einem 250-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn unter Stickstoff in 100 ml absol. Chloroform. Hierzu tropft man unter Eiskühlung die Lösung von 100 mmol Aryl(brommethyl)keton in 80 ml absol. Chloroform und rührt 12 h bei Raumtemp. Die Lösung färbt sich in dieser Zeit intensiv gelb und schließlich rot. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bis auf etwa 1/3 des Gesamtvolumens versetzt man mit Ether bis zur beginnenden Kristallisation, läßt über Nacht bei -5 °C stehen, saugt die meist farblos auskristallisierten Bromide ab und wäscht mit wenig Ether nach.

4-(1-Butinyl)-4-tert-butyl-2-ethyl-6-phenyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (5a): Ausb. an Rohprodukt 25.5 g (65%), Schmp. 76–79 °C (aus Chloroform/Ether). – IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ 2195, $\nu(C=C)$ 1625 cm^{-1} .

$C_{20}H_{26}BrOP \cdot 1.5 CHCl_3$ (572.5) Ber. C 45.11 H 4.84 Gef. C 44.68 H 4.98

4-(1-Butinyl)-4-tert-butyl-2-ethyl-6-(p-tolyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (5b): Ausb. an Rohprodukt 36.2 g (89%), Schmp. 89–91 °C (aus Chloroform/Ether). – IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ 2200, $\nu(C=C)$ 1635 cm^{-1} .

$C_{21}H_{28}BrOP \cdot 1 CHCl_3$ (516.7) Ber. C 41.78 H 4.62 Gef. C 41.34 H 5.00

4-(1-Butinyl)-4-tert-butyl-2-ethyl-6-(4-fluorphenyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (5c): Ausb. an Rohprodukt 41.4 g (100%), Schmp. 82–83 °C (aus Chloroform/Ether). – IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ 2180, $\nu(C=C)$ 1625 cm^{-1} .

$C_{20}H_{25}BrFOP \cdot 1.5 CHCl_3$ (590.3) Ber. C 43.74 H 4.51 Gef. C 44.10 H 4.86

4-(1-Butinyl)-4-tert-butyl-6-(4-chlorphenyl)-2-ethyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (5d): Ausb. an Rohprodukt 18.4 g (43%), Schmp. 89–91 °C (aus Chloroform/Ethylacetat). – IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ 2200, $\nu(C=C)$ 1630 cm^{-1} . – $C_{20}H_{25}BrClOP$ (427.7).

6-(4-Bromphenyl)-4-(1-butinyl)-4-tert-butyl-2-ethyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (5e): Ausb. an Rohprodukt 41.6 g (88%), Schmp. 95–98 °C (aus Chloroform/Ether). – IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ 2190, $\nu(C=C)$ 1625 cm^{-1} .

$C_{20}H_{25}Br_2OP \cdot 1.5 CHCl_3$ (651.3) Ber. C 39.65 H 4.10 Gef. C 39.73 H 4.62

4-(1-Butinyl)-4-tert-butyl-2-ethyl-6-(4-methoxyphenyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-ium-bromid (5f): Ausb. an Rohprodukt 33.0 g (78%), Schmp. 100–102 °C (aus Chloroform/Ether). – IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ 2200, $\nu(C=C)$ 1630 cm^{-1} .

$C_{21}H_{28}BrO_2P \cdot 1 CHCl_3$ (542.8) Ber. C 48.66 H 5.22 Gef. C 49.20 H 5.56

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-tert-Butyl-2-ethyl-6-R-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxide (6)

50 mmol **5** werden in 40 ml Ethanol gelöst und mit 60 ml 20proz. wäßriger Natronlauge 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens i. Wasserstrahlvak. nimmt man den Rückstand in Chloroform auf und wäscht viermal mit wenig Wasser. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 zieht man das Lösungsmittel ab, die zurückbleibenden öligen Phosphanoxide **6** kristallisieren beim Anreiben mit wenig Ethylacetat.

4-tert-Butyl-2-ethyl-6-phenyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (6a): Ausb. an Rohprodukt 27.0 g (98%), farblose Kristalle, Schmp. 159–160 °C (aus Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3060, $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3020, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160, 1130, $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ 1230 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 276$ (3%, M^+), 219 (100, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 201 (11, $[\text{219} - \text{H}_2\text{O}]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (276.3) Ber. C 69.54 H 7.66 Gef. C 69.45 H 7.61

4-tert-Butyl-2-ethyl-6-(p-tolyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (6b): Man erhält ein öliges Produkt, daß beim Anreiben mit Ethylacetat kristallisiert. Ausb. an Rohprodukt 14.5 g (50%), farblose Kristalle, Schmp. 153–155 °C (aus Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3050, $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3030, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160, 1130, $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ 1240 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (290.3) Ber. C 70.33 H 7.98 Gef. C 70.25 H 7.93

4-tert-Butyl-2-ethyl-6-(4-fluorphenyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (6c): Ausb. an Rohprodukt 7.40 g (50%), farblose Kristalle, Schmp. 169–170 °C (aus Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3050, $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3020, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1165, 1130 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 294$ (6%, M^+), 238 (19, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$), 237 (100, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 219 (10, $[\text{237} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 190 (9, $[\text{237} - \text{PO}]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FO}_2\text{P}$ (294.3) Ber. C 65.24 H 6.85 Gef. C 65.16 H 6.85

4-tert-Butyl-6-(4-chlorphenyl)-2-ethyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (6d): Ausb. an Rohprodukt 10.4 g (67%), farblose Kristalle, Schmp. 158–159 °C (aus Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3090, $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3020, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160, 1130, $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ 1275 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 310$ (7%, M^+), 282 (32, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 253 (16, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 225 (100, $[\text{253} - \text{CO}]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClO}_2\text{P}$ (310.8) Ber. C 61.84 H 6.48 Gef. C 61.84 H 6.46

6-(4-Bromphenyl)-1-tert-butyl-2-ethyl-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (6e): Ausb. an Rohprodukt 16.5 g (98%), farblose Kristalle, Schmp. 149–150 °C (aus Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3090, $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3020, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160, 1130, $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ 1270 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 354$ (4%, M^+), 297 (100, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 279 (7, $[\text{297} - \text{H}_2\text{O}]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{P}$ (355.2) Ber. C 54.10 H 5.68 Gef. C 54.10 H 5.74

1-tert-Butyl-2-ethyl-6-(4-methoxyphenyl)-4H-1,4-oxaphosphorin-4-oxid (6f): Man erhält ein harziges Produkt, das erst nach längerem Stehenlassen über wenig Ethylacetat kristallisiert. Ausb. an Rohprodukt 24.5 g (80%), farblose Kristalle, Schmp. 149–152 °C (aus Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3060, $\nu(=\text{C}-\text{H})$ 3020, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1170, 1130, $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ 1235 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 306$ (5%, M^+), 249 (100, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 231 (10, $[\text{249} - \text{H}_2\text{O}]$), 202 (12, $[\text{249} - \text{PO}]^+$). – $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (306.3).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 5-Aryl-1-tert-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxide (7)

50 mmol **6** werden in 50 ml Ethanol gelöst, mit 150 ml konz. Salzsäure versetzt und 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens wird der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und nach 4maligem Waschen mit wenig Wasser über Na_2SO_4 getrocknet. Die nach dem Abziehen des Solvens zurückbleibenden Produkte **7** kristallisieren meist nach kurzem Stehenlassen beim Anreiben.

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-4-methyl-5-phenyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (7a): Ausb. an Rohprodukt 13.4 g (97%), farblose Kristalle, Schmp. 115 – 117 °C (aus wenig Chloroform). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3075, $\nu(\text{C=O})$ 1670, $\nu(\text{P=O})$ 1160 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 276$ (9%, M^+), 248 (38, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 192 (12, $[\text{248} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$), 191 (100, $[\text{248} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (276.3) Ber. C 69.54 H 7.66 Gef. C 69.34 H 7.90

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-4-methyl-5-(p-tolyl)-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (7b): Das nach dem Abziehen des Solvens erhaltliche, hochviskose, dunkel gefärbte Öl kristallisiert beim Anreiben mit Ethylacetat in der Kälte. Ausb. an Rohprodukt 12.9 g (78%), farblose Kristalle, Schmp. 118 – 121 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3060, $\nu(\text{C=O})$ 1665, $\nu(\text{P=O})$ 1160 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (290.3) Ber. C 70.33 H 7.98 Gef. C 70.15 H 7.91

1-tert-Butyl-5-(4-fluorphenyl)-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (7c): Das Produkt wird nach dem Abziehen des Solvens direkt kristallin erhalten. Ausb. an Rohprodukt 14.7 g (100%), farblose Kristalle, Schmp. 111 – 113 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3060, $\nu(\text{C=O})$ 1670, $\nu(\text{P=O})$ 1150 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FO}_2\text{P}$ (294.3) Ber. C 65.29 H 6.85 Gef. C 65.08 H 6.99

1-tert-Butyl-5-(4-chlorphenyl)-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (7d): Ausb. an Rohprodukt 12.1 g, farblose Kristalle, Schmp. 100 – 102 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3070, $\nu(\text{C=O})$ 1665, $\nu(\text{P=O})$ 1145 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 310$ (7%, M^+), 282 (32, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 253 (16, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 225 (100, $[\text{253} - \text{CO}]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClO}_2\text{P}$ (310.8) Ber. C 61.90 H 6.48 Gef. C 62.07 H 6.31

5-(4-Bromphenyl)-1-tert-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (7e): Ausb. an Rohprodukt 9.0 g (58%), farblose Kristalle, Schmp. 122 – 123 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3070, $\nu(\text{C=O})$ 1675, $\nu(\text{P=O})$ 1175 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 354$ (12%, M^+), 326 (38, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 298 (12, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$), 297 (12, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 269 (100, $[\text{297} - \text{CO}]$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{P}$ (355.2) Ber. C 54.10 H 5.67 Gef. C 54.16 H 5.55

1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid (7f): Man erhält ein farbloses, viskoses Öl, das erst beim Anreiben mit Ethylacetat in der Kälte kristallisiert. Ausb. an Rohprodukt 13.6 g (89%), farblose Kristalle, Schmp. 100 – 102 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): $\nu(\text{Aryl-H})$ 3050, $\nu(\text{C=O})$ 1660, $\nu(\text{P=O})$ 1150 cm^{-1} . – $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (306.3).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Aryl-4-methyl- λ^3 -phosphorine **9**

In einem 100-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn mit Rückflußkühler und Hg-Ventil werden unter Reinststickstoff 10 mmol **7** in Benzol gelöst. Hierzu gibt man auf einmal 3.40 g (25 mmol) Silicchloroform und erhitzt 12 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Abdestillieren des Solvens i. Wasserstrahlvak. wird der ölige Rückstand in einer Mikrofeststoffdestillationsapparatur bei 10^{-3} Torr destilliert. Die so erhaltenen 1-tert-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine **8**, die bereits geringe Mengen der λ^3 -Phosphorine **9** enthalten, werden direkt zu **9** thermolysiert.

Hierzu werden die λ^5 -Phosphorine **8** in einem 10-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn und aufgesetzter Vigreuxkolonne unter Reinststickstoff im Metallbad bei 240 – 260 °C thermolysiert. Die Vollständigkeit der Reaktion erkennt man am Ende der Gasentwicklung. Das in die Kolonne hochdestillierte Produkt wird mit wenig absol. Ether zurückgespült, das λ^3 -Phosphorin **9** wird durch Destillation in einer Mikroapparatur bei 10^{-3} Torr gereinigt.

4-Methyl-3-phenyl- λ^3 -phosphorin (9a), 5-Methyl-3-phenyl- λ^3 -phosphorin (10a): Das Gemisch der λ^5 -Phosphorine **8a** und **12a** wird als gelbes Öl erhalten. Die anschließende Thermolyse bei 230 – 260 °C liefert nach der Destillation bei 100 °C (Badtemp./0.05 Torr) das Gemisch der λ^3 -Phosphorine **9a** und **10a**. Die beiden Isomeren können mit Hilfe der HPLC (Merck Lobar

Si 60, 4.5 mm Porasil 10 μ , Laufmittel *n*-Hexan) getrennt werden. Ausb. Gemisch **9a**/**10a** 0.88 g (47%). Ausb. **9a** nach der HPLC-Trennung 400 mg (26%), Ausb. **10a** nach der HPLC-Trennung 100 mg (6.5%).

9a, C₁₂H₁₁P (186.2) Ber. C 77.41 H 5.95 Gef. C 77.32 H 5.89

4-Methyl-3-(*p*-tolyl)- λ^3 -phosphorin (9b), 5-Methyl-3-(*p*-tolyl)- λ^3 -phosphorin (10b): Nach der Umsetzung mit Silicochloroform erhält man das Gemisch der λ^3 -Phosphorine **8b**/**12b** als gelbes Öl. Die Thermolyse bei 230–250 °C liefert nach der Destillation i. Hochvak. bei 0.01 Torr (Ölbadtemp. 135 °C) ein farbloses Öl der λ^3 -Phosphorin-Isomeren **9b** und **10b**. Mit HPLC (Laufmittel *n*-Hexan) gelingt deren Trennung. Die λ^3 -Phosphorine **9b**, **10b** sind farblose Öle, die durch Spuren von Sauerstoff unter starker Verfärbung oxidiert werden. Ausb. Gemisch **9b**/**10b** 0.62 g (31%). Ausb. **9b** nach der HPLC-Trennung 300 mg (15%), Ausb. **10b** nach der HPLC-Trennung 200 mg (10%).

9b, C₁₃H₁₃P (200.2) Ber. C 77.98 H 6.54 Gef. C 77.59 H 6.47

3-(4-Fluorphenyl)-4-methyl- λ^3 -phosphorin (9c): Nach der Thermolyse von **8c** bei 240–250 °C und anschließender Destillation i. Hochvak. bei 0.02 Torr (Ölbadtemp. 145 °C) erhält man **9c** als farblose Flüssigkeit. Ausb. 1.33 g (65%).

C₁₂H₁₀FP (204.2) Ber. C 70.59 H 4.93 Gef. C 70.45 H 4.87

3-(4-Chlorphenyl)-4-methyl- λ^3 -phosphorin (9d): Das nach der Umsetzung von **7d** mit Silicochloroform erhaltene, rohe **8d** wird bei 250–260 °C thermolysiert. Die anschließende Destillation liefert bei 120 °C (Badtemp.)/0.05 Torr **9d**, das nach Chromatographie an einer Säule (Laufmittel *n*-Hexan) analysenrein als farbloses Öl erhalten wird. Ausb. 1.30 g (56%).

C₁₂H₁₀ClP (220.6) Ber. C 65.32 H 4.56 Gef. C 65.20 H 4.50

3-(4-Bromphenyl)-4-methyl- λ^3 -phosphorin (9e): Nach der Thermolyse des rohen **8e** bei 240–270 °C liefert die Destillation bei 140 °C (Badtemp.)/0.01 Torr reines **9e**, Ausb. 0.92 g (35%).

C₁₂H₁₀BrP (265.1) Ber. C 54.37 H 3.80 Gef. C 54.25 H 3.74

3-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl- λ^3 -phosphorin (9f): Nach der Umsetzung von **7f** mit Silicochloroform liefert die Destillation bei 10⁻³ Torr das Gemisch von **8f** und **12f** als hochviskoses Öl. Die Thermolyse wird bei 220–245 °C durchgeführt, die anschließende Destillation bei 140 °C (Badtemp.)/0.01 Torr ergibt das Gemisch von **9f** und **10f** als farbloses Öl. Durch HPLC mit Fertigsäulen (Merck Lobar Si 60, 4.5 mm Porasil 10 μ , Laufmittel *n*-Hexan) gelingt eine Trennung der Isomeren. Ausb. Gemisch **9f**/**10f** 760 mg (35%). Ausb. **9f** nach HPLC-Trennung 450 mg (21%), Ausb. **10f** nach HPLC-Trennung 100 mg (4.6%).

9f, C₁₃H₁₃OP (216.2) Ber. C 72.21 H 6.06 Gef. C 72.02 H 5.98

¹) G. Märkl, K. Hock und D. Matthes, Chem. Ber. **116**, 445 (1983).

²) G. Märkl und D. Matthes, Tetrahedron Lett. **1974**, 4381.

³) 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 **82**, 302 (1963).

⁴) Siehe auch: G. Märkl und D. Matthes, Tetrahedron Lett. **1974**, 4385; G. Märkl und G. Habel, Phosphorus Sulfur **1978**, 27; G. Märkl, G. Habel und H. Baier, ebenda **1979**, 257.

⁵) A. J. Ashe, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3293, 6690 (1971); A. J. Ashe, R. R. Sharp und J. W. Tolan, ebenda **98**, 5451 (1976).

⁶) G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 919; siehe auch G. Märkl und F. Kneidl, Angew. Chem. **85**, 990 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 931 (1973).

⁷) C. W. Haigh, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **4**, 311 (1971).

⁸) Für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren sei Herrn Prof. Dr. E. Fluck und Dr. H. Feldmann gedankt.

- ⁹⁾ G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966).
- ¹⁰⁾ G. Märkl und K.-H. Heier, *Angew. Chem.* **84**, 1066 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1016 (1972).
- ¹¹⁾ T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3179.
- ¹²⁾ I. F. Peyronel, I. C. Fiaud und H. B. Kagan, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 320; *(M)* **1980**, 4057; I. Ojima, K. Yamamoto und M. Kumada, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, D. Reidel, Dordrecht 1977; siehe auch H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.* **94**, 369 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 377 (1982).
- ¹³⁾ L. Horner und W.-D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1157; K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7012 (1969).

[223/82]