

This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BEITRÄGE ZUR CHEMIE VON VINYLPHOSPHONSÄUREDERIVATEN

S. Okucu^a; R. Fischer^a; H. Thönnessen^a; M. Fild^a; P. G. Jones^a; R. Schmutzler^{ab}

^a Braunschweig, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,

^b Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig

To cite this Article Okucu, S. , Fischer, R. , Thönnessen, H. , Fild, M. , Jones, P. G. and Schmutzler, R.(2001) 'BEITRÄGE ZUR CHEMIE VON VINYLPHOSPHONSÄUREDERIVATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 174: 1, 49 — 79

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040233

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040233>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE VON VINYLPHOSPHONSÄUREDERIVATEN

S. OKUCU, R. FISCHER, H. THÖNNESSEN, M. FILD, P.G. JONES
und R. SCHMUTZLER*

Braunschweig, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

(Received December 28, 2000)

Vinylphosphonsäuredichlorid **1** sowie dessen Thioanalogen **3** wurden mit Dialkylaminotrimethylsilanen Me_3SiNR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et) zu den entsprechenden Amidchloriden $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{Cl}(\text{NR}_2)$ **5** ($\text{R} = \text{Me}$) und **6** ($\text{R} = \text{Et}$) sowie den Thioamidchloriden $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:S})\text{Cl}(\text{NR}_2)$ **7** ($\text{R} = \text{Me}$) und **23** ($\text{R} = \text{Et}$) umgesetzt. Analoge Alkoholysereaktionen lieferten die ethoxy- und phenoxy-substituierten Esterchloride $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{Cl}(\text{OR})$ **10** ($\text{R} = \text{Et}$) und **12** ($\text{R} = \text{Ph}$); außerdem erhält man durch Veresterung mit aromatischen Diolen wie Tetrachlorbrenzkatechin oder 1,2-Dihydroxynaphthalin Diester. Sowohl die erwähnten Amidchloride als auch die Esterchloride wurden in einem weiteren Schritt durch Chlor-Fluorau tausch mit SbF_3 bzw. AsF_3 in die entsprechenden Amidfluoride bzw. Thioamidfluoride $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:X})\text{F}(\text{NMe}_2)$ **8** ($\text{X} = \text{O}$) bzw. **9** ($\text{X} = \text{S}$) und die Esterfluoride $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{F}(\text{OR})$ **11** ($\text{R} = \text{Et}$) bzw. **14** ($\text{R} = \text{Ph}$) überführt. Schließlich wurden weitere Vinylphosphonsäurederivate, wie z.B. die vinylsubstituierte, cyclophosphamid-analoge Verbindung **21** durch Aminolyse- und Alkoholysereaktionen synthetisiert.

Von Verbindungen **12**, **17** (als Dichlormethansolvat) und **19** wurde Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. In **12** ist die Koordination am Phosphor erwartungsgemäß verzerrt tetraedisch, in **17** quadratisch pyramidal; das Dichlormethanmolekül ist an einer kurzen nicht-klassischen Wasserstoffbrücke C-H...O beteiligt. Verbindung **19** weist kristallographische Spiegel-symmetrie auf.

Contributions to the Chemistry of Vinylphosphonic Acid Derivatives

Vinylphosphonic dichloride **1** and its thio analogue **3** reacted with dialkylaminotrimethylsilanes Me_3SiNR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et), leading to the corresponding amide chlorides, $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{Cl}(\text{NR}_2)$ **5** ($\text{R} = \text{Me}$), **6** ($\text{R} = \text{Et}$) and to their thio derivatives, $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:S})\text{Cl}(\text{NR}_2)$ **7** ($\text{R} = \text{Me}$), and **23** ($\text{R} = \text{Et}$). Analogous alcoholysis reactions led to the ethoxy- and phenoxy-substituted chloro esters, $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{Cl}(\text{OR})$ **10** ($\text{R} = \text{Et}$) and **12** ($\text{R} = \text{Ph}$); furthermore, cyclic diesters could be obtained via esterification with aromatic diols, e.g. tetrachlorocatechol or 1,2-dihydroxynaphthalene. The amide chlorides mentioned above and also the chloro esters were transformed in a further step via chlorine-fluorine-exchange

* R. Schmutzler, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, FAX-Nr.: (0531)3915387;
E-Mail: r.schmutzler@tu-bs.de

with SbF_3 and AsF_3 , respectively, to the analogous amide fluorides or thioamide fluorides, $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:X})\text{F}(\text{NMe}_2)$ **8** ($\text{X} = \text{O}$), **9** ($\text{X} = \text{S}$) and fluoro esters $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{F}(\text{OR})$ **11** ($\text{R} = \text{Et}$), and **14** ($\text{R} = \text{Ph}$). Finally, further aminolysis- and alcoholysis reactions furnished other vinylphosphonic acid derivatives, e.g. the vinyl-substituted cyclophosphamide analogue **21**.

X-ray structure analyses were carried out for compounds **12**, **17** (dichloromethane solvate) and **19**. In **12** the coordination at phosphorus is, as expected, distorted tetrahedral, in **17** square pyramidal; the dichloromethane molecule is involved in a short non-classical hydrogen bond C-H...O. Compound **19** displays crystallographic mirror symmetry.

Keywords: Vinylphosphonic acid derivatives; Alcoholysis; Aminolysis; Fluorination; Crystal structure; IR-spectroscopy

EINLEITUNG

Organophosphorverbindungen, insbesondere P(V)-Verbindungen mit tetrakoordinierter Phosphor, stellen eine wichtige Stoffklasse dar, da sie, neben ihrer Beteiligung an Vorgängen in biologischen Systemen, auch als Insektizide, Flammschutzmittel und als pharmazeutische Wirkstoffe eingesetzt werden¹. Phosphorverbindungen mit ungesättigten organischen Gruppen, wie z.B. Vinylphosphonate und Vinylphosphonsäurehalogenide, stellen ein interessantes Teilgebiet dieser Stoffklasse dar. Ein Addukt aus der Diels-Alder-Reaktion von Vinylphosphonsäurediethylester mit Cyclopentadien z.B. kann als Schmierölzusatz und Weichmacher eingesetzt werden^{2,3}. Aufgrund der hohen Polymerisationsbereitschaft von Vinylphosphorverbindungen wurde von der flammenhemmenden Wirkung Gebrauch gemacht^{4,5}. Vinylphosphonsäuredichlorid **1** dient, neben der Anwendung als Bestandteil von Copolymeren in Ionen austauschern⁶, in erster Linie als Ausgangsverbindung zur Darstellung neuer Verbindungen; Vinylphosphonsäuredifluorid **2** wurde in einem Copolymeren mit dem Dichlorid **1** in Zahnpasten zur Kariesverhütung eingesetzt⁷. Andererseits gelten einige Vinylphosphonsäurederivate als besonders toxisch^{8,9}.

In der vorliegenden Arbeit wurden Phosphonsäure- und Thiophosphonsäurederivate vom Typ $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:X})\text{YZ}$ (mit $\text{X} = \text{O}$, S und Y , $\text{Z} = \text{OR}$, NR_2 , Cl , F) synthetisiert und charakterisiert. Die meisten dieser Verbindungen sind durch Aminolyse bzw. Alkoholyse aus Vinylphosphonsäuredichlorid **1** erhältlich. Die Verbindung verfügt über zwei reaktive Zentren, die Vinylgruppe, an der Additionsreaktionen denkbar sind, und das Phosphoratom, an dem Substitutionsreaktionen stattfinden können. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Abwandlungen am

Phosphoratom durch Aminolyse, -Alkoholyse- und Fluorierungs-Reaktionen beschrieben. Aufgrund der reaktiven Doppelbindung können jedoch Additionsreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Additionsreaktionen an der Vinylgruppe von Phosphonsäurederivaten haben in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen¹⁰. So wurde kürzlich über asymmetrische, katalytische Hydrierungsreaktionen an Vinylphosphon-Säuren und -Estern berichtet¹¹.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellung von Vinylphosphonsäureamiden

Zur Knüpfung von P-N-Bindungen wurden Aminosilane Me_3SiNR_2 anstelle der entsprechenden Amine aus Gründen der leichteren Aufarbeitung und besseren Reaktionskontrolle verwendet. Diese schonendere Methode erlaubt nicht nur eine schrittweise Aminierung von Phosphorverbindungen, sondern verhindert gleichzeitig, aufgrund der geringeren Reaktivität der Aminosilane, mögliche Nebenreaktionen wie die Michael-Addition. Die Vinylphosphonsäureamidchloride $\text{CH}_2\text{CHP}(\text{:O})\text{Cl}(\text{NR}_2)$ **5** ($\text{R} = \text{Me}$) und **6** ($\text{R} = \text{Et}$) sowie die Thioanalogen $\text{CH}_2\text{CHP}(\text{:S})\text{Cl}(\text{NMe}_2)$ **7** und $\text{CH}_2\text{CHP}(\text{:S})\text{Cl}(\text{NEt}_2)$ **23** wurden auf diese Weise dargestellt (Schema 1).



SCHEMA 1 Darstellung von **5**, **6**, **7** und **23**

Das Phosphonsäuredichlorid **1** bzw. das Thiophosphonsäuredichlorid **3** wurden mit dem entsprechenden Dialkylaminotrimethylsilan Me_3SiNR_2 im molaren Verhältnis von 1 : 0.95 umgesetzt. Der geringe Unterschuss an

Me_3SiNR_2 sollte eine mögliche Addition an die Doppelbindung als Konkurrenzreaktion zurückdrängen.

TABELLE I Experimentelle Angaben zur Darstellung von **5–7** und **23**

Produkt	Reagens	Reaktionsbedingungen	Siedepunkt	Ausbeute
5	$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	80°C / 30 min	74°C / 0.6 mm	89 %
6	$\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$	60°C / 5 h	75°C / 0.3 mm	67 %
7	$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	80°C / 30 min	75°C / 0.8 mm	45 %
23	$\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$	60°C / 3 h	67°C / 1.0 mm	67 %

Aus den Angaben in Tabelle 1 wird deutlich, dass die Ausbeuten bei den Phosphorylverbindungen **5** und **6** deutlich höher liegen als bei der Thiophosphorylverbindung **7**. Die höhere Ausbeute an Dimethylamid **5**, im Vergleich zum Diethylamid **6**, spiegelt die höhere Reaktivität des Dimethylaminotrimethylsilans $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ im Vergleich zu Diethylaminotrimethylsilan $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ wider.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **5 – 7** zeigt den Einfluß elektronegativer Substituenten auf die δ_p -Werte. So ist das Signal für die Phosphorylverbindung **5** ($\delta_p = 37.4$) gegenüber dem der Thiophosphorylverbindung **7** ($\delta_p = 83.0$) hochfeldverschoben. Diesen Trend findet man auch bei den einfach gebundenen Substituenten am Phosphoratom. Während Vinylphosphonsäure- und Vinylthiophosphonsäure-Dichlorid δ_p -Werte bei relativ hohem Feld aufweisen, ist bei den analogen Monochloriden **5 – 7** eine Tiefeldverschiebung zu verzeichnen. Die zunehmende Elektronegativität der Substituenten scheint demnach eine zunehmende Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals zu bewirken.

Die δ_{H} -Werte der Protonen in den N-ständigen organischen Resten in NR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) der Verbindungen **5 – 7** und **23** liegen in dem für diese Gruppen zu erwartenden Bereich^{12,13}. Das ^1H -NMR-Spektrum des Diethylamids **6** zeigt zwei komplizierte Signalgruppen (Multipletts), die zu zwei Spinsystemen gehören. Während die vinylischen Protonen zu einem ABCX-Spinsystem gehören, bilden die diastereotopen Methylenprotonen am Stickstoffatom (AB-System) zusammen mit den Methylprotonen und dem Phosphoratom ein ABC_3X -System (Abb. 1).

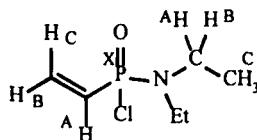


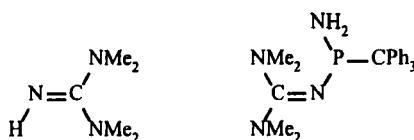
ABBILDUNG 1 Spinsysteme in Verbindung 6

Die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen H^A und H^B ($^2J(H^A H^B) = 14.3$ Hz) wird durch die Asymmetrie am Phosphoratom verursacht (Anisochronie).

Im ^{31}P -entkoppelten 1H -NMR-Spektrum vereinfacht sich das Aufspaltungsmuster zu dem eines ABC_3 -Spinsystems, so dass sich die Anzahl der Linien auf 8 reduziert, und insgesamt nur noch ein Dublett von Quartetts beobachtet wird.

Reaktion von Vinylphosphonsäuredichlorid 1 mit Trityl-phosphorigsäure-amino-N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)guanid 24

Die Basizität der stickstoffhaltigen Substituenten übt einen großen Einfluß auf die Nukleophilie des Phosphoratoms in Phosphonsäureamiden aus. In diesem Zusammenhang wurde die Funktionalisierung von **1** mit einer tetramethylguanidyl-(TMG)-substituierten Phosphorverbindung¹⁴ untersucht.

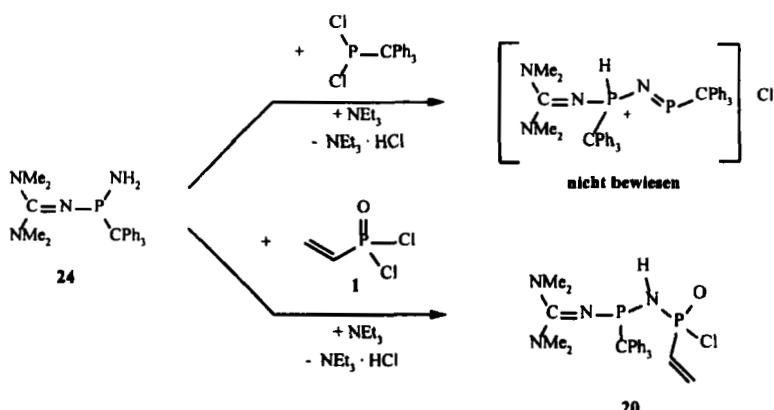


HTMG

24

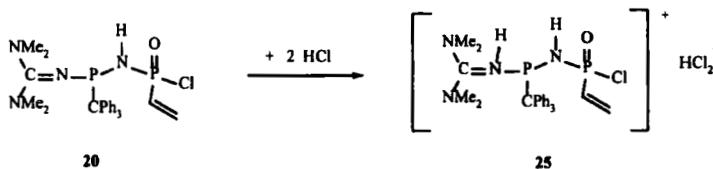
ABBILDUNG 2

Beispielsweise wurde versucht, **24** über die Aminogruppe mit Ph_3PCl_2 zu verknüpfen (Schema 2). In Anlehnung an diese Reaktion wurde **1** ebenfalls mit **24** umgesetzt und das Produkt **20** in 57% iger Ausbeute erhalten.

SCHEMA 2 Versuche zur Reaktion von 1 und Ph_3CPCl_2 mit 24

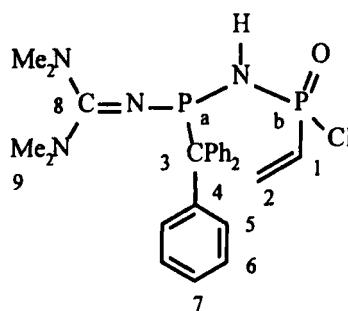
Protolytische Stabilität von 20

Bei Untersuchungen der protolytischen Stabilität von P-N-Bindungen TMG-substituierter Phosphorverbindungen wurde bei Zugabe eines Überschusses an HCl die Bildung stabiler Salze beobachtet, die nur am Imino-Stickstoff protoniert waren¹⁵. Die Verbindung 20 sollte eine derartige Stabilität aufweisen (Gleichung 1). Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden die entsprechenden Signale für das P-N-P-Gerüst beobachtet. Schon bei äquimolarer Zugabe von HCl wurde die Bildung des Anions HCl_2^- im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen.



GLEICHUNG 1 Protonierung von 20 ohne P-N-Bindungsspaltung

Das ^{31}P -{ ^1H }-NMR-Spektrum von 20 enthält 4 Dubletts, die auf das Auftreten eines Diastereomeren-Paares schließen lassen (2 AX-Spinsysteme).

ABBILDUNG 3 Numerierung und Kennzeichnung der P- und C-Atome in **20**

Dabei sind die δ_p -Werte TMG-substituierter P^a -Atome gegenüber den $\delta_p(P^b)$ -Werten hochfeldverschoben ($\delta_p(P^a) < \delta_p(P^b)$). Dieser Unterschied kommt durch den elektronenschiebenden Effekt des Stickstoffs am TMG-Substituenten und die damit verbundene stärkere Abschirmung des P^a -Atoms zustande. Die ^1H -NMR-Daten, insbesondere das Auftreten der δ_{H} -Resonanz des NH-Brückenprotons, bestätigen die für die Verbindung **20** vorgeschlagene Struktur mit dem P-NH-P-Gerüst und damit sowohl die protolytische Stabilität als auch die Stabilität gegenüber einer Cyclodimerisierung, die bei Vorliegen einer P=N-Bindung häufig beobachtet wird. Das für dieses Proton beobachtete Signal spaltet durch die Kopplung mit den beiden nicht-identischen Phosphoratomen P^a und P^b in ein Tripplett auf [$^2J(\text{HP}) = 7.3$ Hz], das sich aus der Überlagerung zweier Linien der Doublets von Doublets ergibt.

TABELLE 2 δ_p - und $^2J(\text{PP})$ Werte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20**

Diastereomer	$\delta_p(P^a)$	$^2J(P^aP^b)$	$\delta_p(P^b)$	$^2J(P^bP^a)$
meso-RR bzw. SS	40.7	64.1 Hz	56.8	64.3 Hz
D/L-RS bzw. SR	46.3	57.0 Hz	57.7	57.2 Hz

Kondensation von Vinylphosphonsäuredichlorid **1** mit 2-Chlorethyl-4-hydroxypropylamin-hydrochlorid **26**

In der Behandlung verschiedener menschlicher Tumorerkrankungen werden antitumoraktive Phosphorverbindungen vom Typ Ifosfamid und

Cyclophosphamid als Alkylierungsmittel klinisch eingesetzt^{16, 17}. Man erhält sie auf einfache Weise durch Umsetzung von Phosphorylchlorid mit dem entsprechenden Hydroxylaminhydrochlorid und anschließender Reaktion mit 2-Chlorethylamin.

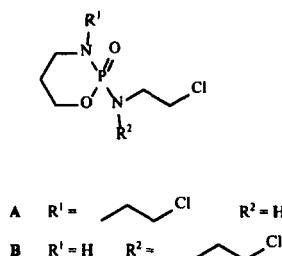
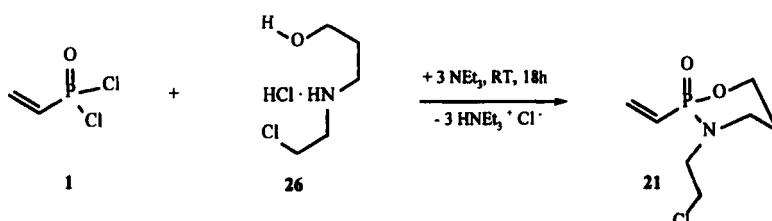


ABBILDUNG 4 Formel von Ifosfamid A und von Cyclophosphamid B

Auf analoge Weise wurde **1** mit 2-Chlorethyl-4-hydroxypropylamin-hydrochlorid **26** umgesetzt und die vinylsubstituierte, ifosfamid- bzw. cyclophosphamid-analoge Verbindung **21** als Öl erhalten, das sich säulenchromatographisch (Kieselgel als stationäre Phase und eine 5%ige Lösung von NEt₃ in CH₂Cl₂ als Laufmittel) reinigen ließ.



GLEICHUNG 2 Gleichzeitige Alkoholyse und Aminolyse von **1**

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt das Produktsignal bei $\delta = 17.0$.

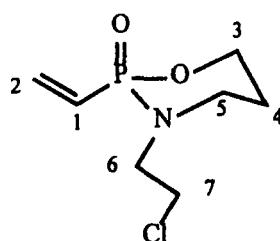


ABBILDUNG 5 Numerierung der C-Atome in **21**

Bei der Deutung des ^1H -NMR-Spektrums von **21** muß berücksichtigt werden, dass die geminalen Protonen der einzelnen Methylengruppen in den Positionen 3, 4 und 5 jeweils als chemisch äquivalent anzusehen sind, da axiale und äquatoriale Positionen infolge der schnellen Ringinversion auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nicht unterschieden werden können. Ein Multiplett bei $\delta_{\text{H}} = 3.19 - 3.62$ mit einem komplizierten Aufspaltungsmuster ist diesen Methylenprotonen zuzuordnen. Diese sind zwar chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent (AB-Spinsystem). Die Methylenprotonen an C^6 ($\delta_{\text{H}} = 1.77 - 2.14$) koppeln sowohl mit denen an C^7 ($\delta_{\text{H}} = 4.07 - 4.43$) als auch mit dem Phosphoratom, wodurch ein weiteres Multiplett entsteht. Bei den ^{13}C -NMR-Daten fällt auf, dass die δ_{C} -Werte der N-ständigen C-Atome C^5 ($\delta = 26.4$) und C^6 ($\delta = 50.0$) im Vergleich zu dem Signal des O-ständigen C^3 ($\delta = 67.1$) hochfeldverschoben sind. Dies mag am sogenannten α -Effekt liegen, der mit zunehmender Elektronegativität des Heteroatoms steigt und somit das am Sauerstoff gebundene C^3 weniger abgeschirmt wird¹⁸.

Darstellung von Vinylphosphonsäureestern

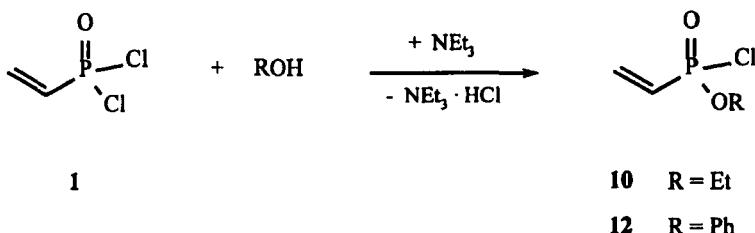
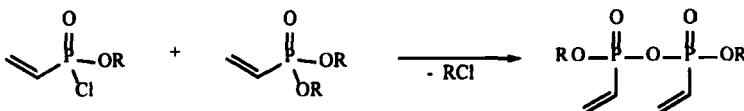
Die Spaltung der P-Cl-Bindung durch Alkoholyse ermöglicht die Synthese diverser Vinylphosphonsäureester. Neben den Halbesterchloriden mit der allgemeinen Formel $\text{RP}(\text{O})(\text{Cl})\text{OR}'$ werden durch vollständige Veresterrung mit aromatischen Diolen auch cyclische Diester zugänglich.

Synthese von Vinylphosphonsäurephenylesterchlorid 12

Zur Synthese von **12** wurde eine Lösung von Phenol und Triethylamin in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan/Pentan (2:1) bei 0 °C in nahezu äquimolarem Verhältnis mit Vinylphosphonsäuredichlorid **1** bei Raumtemperatur 1 h gerührt.

Die geringe Ausbeute von 26% ist u.a. auf die gleichzeitige Bildung des Diphenylesters **13** als Nebenprodukt zurückzuführen. Daneben kommt eine mögliche Kondensationsreaktion zwischen Mono- und Diester in Frage, bei der Anhydride als undestillierbare Rückstände anfallen (Gleichung 3)¹⁹.

Für die Darstellung von Vinylphosphonsäureesterchloriden bieten sich neben der in Schema 3 dargestellten Variante auch noch weitere Methoden an²⁰. So erhält man die Produkte in sehr guten Ausbeuten (80–100%), wenn Phosphonsäuredichloride mit Alkoholen in Gegenwart von Acryl-

SCHEMA 3 Teilweise Alkoholyse von **1**

GLEICHUNG 3 Allgemeine Reaktionsgleichung für die Bildung eines Anhydrids aus einem Vinylphosphonsäureesterchlorid und Vinylphosphonsäurediester

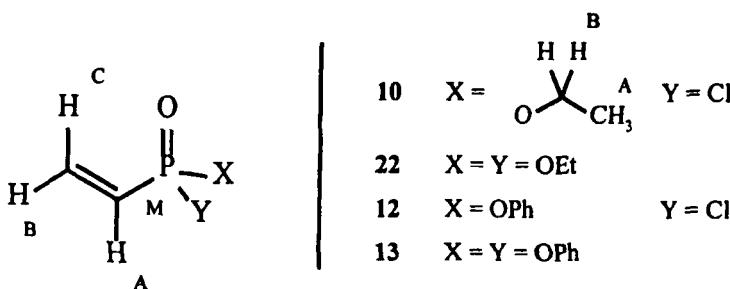
säurenitril umgesetzt werden, das ebenso wie Triethylamin als Chlorwasserstoff-Akzeptor fungiert²¹.

NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten die in Tabelle 3 aufgeführten δ_p -Werte der Halbesterchloride **10** und **12** zusammen mit den Werten der entsprechenden Diester **13** und **22** und des Dichlorids **1**.

TABELLE 3 δ_p -Werte von **1**, **12**, **13** und **22**

Nr	X	Y	δ_p
1	Cl	Cl	31.9
10	OEt	Cl	27.4
12	OPh	Cl	23.9
13	OPh	OPh	10.8
22	OEt	OEt	17.9

Es wird deutlich, dass bei Substitution von Chloratomen durch Alkoxygruppen eine zunehmende Hochfeldverschiebung der NMR-Signale eintritt (vgl. δ_p -Werte von **1**, **10**, **22** und von **1**, **12**, **13**).

SCHEMA 4 Spinsysteme in **10**, **12**, **13** und **22**

Offensichtlich kommen neben unterschiedlichen induktiven und mesomeren Effekten auch sterische Einflüsse, wie z.B. der O-P-O-Bindungswinkel zum Tragen (vgl. $\Delta\delta_p$ von **10** und **22** mit $\Delta\delta_p$ von **12** und **13**). So werden i.a. mit zunehmendem Bindungswinkel abnehmende δ_p -Werte beobachtet (Hochfeldverschiebung)²².

Die δ_H -Werte der Verbindungen **10–13** sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

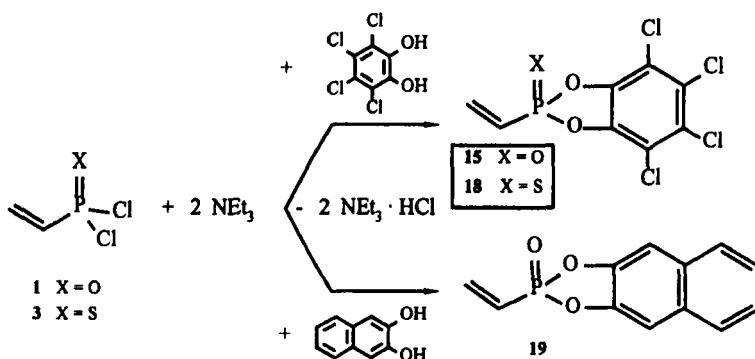
Während die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12** und **13** lediglich jeweils zwei Multipletts für die vinylichen und aromatischen Protonen aufweisen, werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** auch Signale für die Diesterverbindung **22** beobachtet. Die Resonanzen für die Protonen der Ethoxy-Gruppe in **10** bilden zusammen mit der Resonanz des Phosphoratoms ein A_3BCM -Spinsystem bei $\delta_H = 4.29$ (dq); es werden außerdem zwei benachbarte Triplets bei $\delta_H = 1.35$ (**10**) und $\delta_H = 1.27$ (**22**) gefunden, die den Methylprotonen der Ethoxy-Gruppen zuzuordnen sind (s. Schema 4).

TABELLE 4 δ_{HH} - und J -Werte von **10**, **12**, und **13**

Nr.	δ_{HH}	$J(PH)$	$J(HH)$	Proton
	1.35 (t)	—	7.1 Hz	H_A
10	4.29 (dq)	17.1 Hz	2.9 Hz	H_B
	5.99 6.57 (m)	—	—	vinyl. H
12	6.08–6.66 (m)	—	—	vinyl. H
	7.13–7.37 (m)	—	—	arom. H
13	6.08–6.64 (m)	—	—	vinyl. H
	7.11–7.34 (m)	—	—	arom. H

Synthese der cyclischen Phosphonsäure- und Thiophosphonsäurediester 15, 18 und 19

Bei der Umsetzung von Phosphonsäuredichloriden mit Phenolen in Gegenwart von HCl-Akzeptoren wie Chinolin oder Tributylamin werden Diphenylester erhalten²³. Bei Einsatz von 1,2-Dihydroxybenzolen entstehen *cyclische* Diester²⁴.



SCHEMA 5 Veresterung von **1** mit Tetrachlorbrenzcatechin und 1,2-Dihydroxynaphthalin unter Bildung von **15**, **18** und **19**

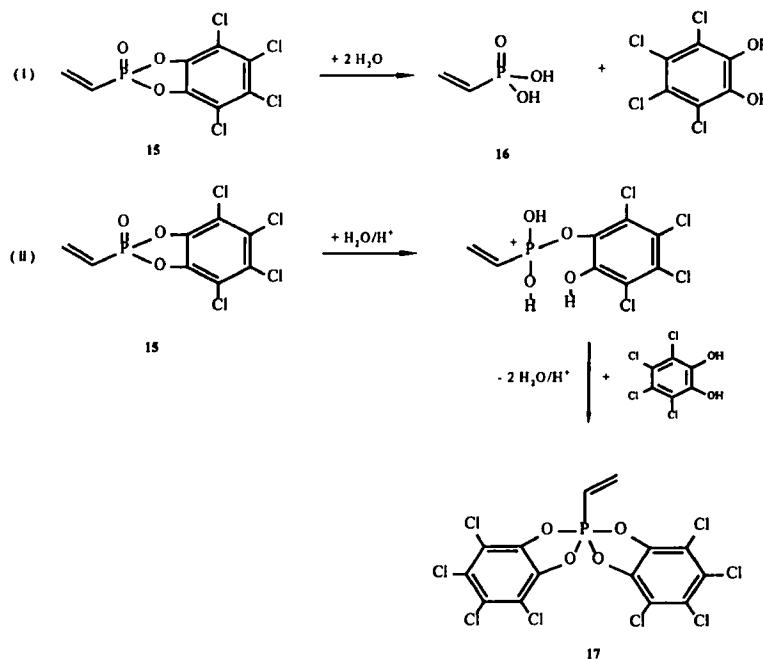
Bei der Synthese der Vinylphosphonsäure- und Vinylthiophosphonsäure-O-tetrachlor-catechylester **15** und **18** sowie Vinylphosphonsäure-O-benzocatechylester **19** wurde auf konventionelle Weise Triethylamin als Chlorwasserstoff-Akzeptor eingesetzt.

Die aromatischen 1,2-Diole wurden in Dichlormethan bei 0 °C zunächst äquimolar mit **1** bzw. **3** und später mit zweifachem Überschuß an Triethylamin umgesetzt. Die Verbindungen **15** und **18** wurden in 60%- bzw. 32%-iger Ausbeute erhalten. Dagegen ergab sich für den Naphthylester **19** lediglich eine Ausbeute von 11%. Die Verbindungen erwiesen sich als empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit (schnelle Hydrolyse zu Vinylphosphonsäure).

Partielle Hydrolyse des $\sigma^4\lambda^5$ -Phenylesters **15** unter Bildung des $\sigma^5\lambda^5$ -Vinylspirophosphorans **17**

Beim Versuch, Kristalle der Verbindung **15** zu erhalten, wurden nach zweimaliger Kristallisation aus CH₂Cl₂/n-Hexan (2:1) bei -20 °C farblose

Einkristalle isoliert. Ihre Röntgenstrukturanalyse zeigte jedoch das Vorliegen von **17**.



SCHEMA 6 Möglicher Mechanismus für die Bildung von **17**; (i): Vollständige Hydrolyse von **15**; (ii): Partielle, saure Hydrolyse von **15**

Sowohl von der Mutterlauge, als auch vom Rohprodukt wurden $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Folgende Signale wurden in beiden Spektren gefunden: $\delta_{\text{P}} = 36.7$ (**15**), 20.2 (**16**), -9.2 (**17**).

Die Anwesenheit des Hydrolyseprodukts **16** (vollständige Hydrolyse von **15**) deutet auf die Möglichkeit einer partiellen Hydrolyse der Verbindung **15** unter Bildung des Spirophosphorans **17** hin. Für diese Reaktion ist folgender Mechanismus denkbar (Schema 6).

Im ersten Schritt wird **15** vollständig hydrolysiert (i) und die dabei gebildete Vinylphosphonsäure **16** katalysiert anschließend die partielle Hydrolyse von **15(ii)**. Das dabei gebildete Zwischenprodukt reagiert anschließend in einer Kondensationsreaktion mit dem bei der vollständigen Hydrolyse gebildeten Tetrachlorbrenzatechin schließlich zum Spirophosphoran **17**.

Derartige Bicyclophosphorane wurden bereits von J.-V. Weiß²⁵ et al. beschrieben. In dieser Arbeit wurde über ein Spirophosphoran berichtet, in dem als fünfter Substituent die sehr raumerfüllende Adamantyl-Gruppe vorlag. Die sperrige Gruppe sollte die Stabilisierung der quadratisch-pyramidalen Struktur begünstigen. Die Bildung der Verbindung **17** beweist, dass auch Spirophosphorane mit weniger sperrigen Vinyl-Gruppen in einer quadratisch-pyramidalen Anordnung stabil sein können.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **15** und **17–19** ergaben folgende δ_p -Werte.

TABELLE 5 δ_p -Werte der Verbindungen **15**, **17**, **18** und **19**

	15	17	18	19
δ_p	36.7	– 9.2	109.2	35.1

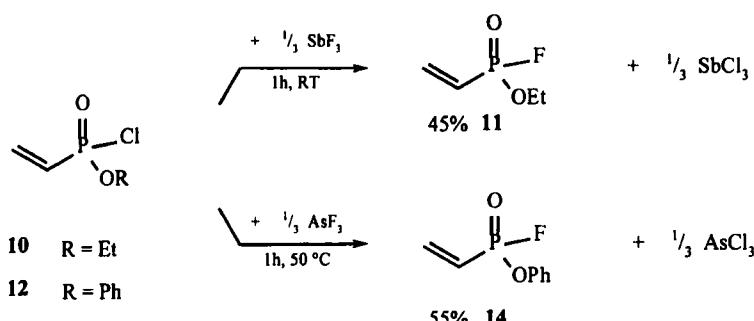
Die Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors von 4 auf 5 beim Übergang von **15** nach **17** macht sich erwartungsgemäß in einer Hochfeldverschiebung des δ_p -Wertes bemerkbar²⁶. Die Werte für die PH-Kopplungskonstanten liegen bei 29.8 Hz für **15** bzw. 28.3 Hz für **19**. Erwartungsgemäß ist auch der δ_p -Wert der Phosphorylverbindung **15** im Vergleich zu dem des Thioanalogen **18** hochfeldverschoben (vgl. auch **5** mit **7**). In den ¹H-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden wie erwartet die Signale für die vinylischen bzw. für **19** zusätzlich noch die der aromatischen Protonen beobachtet. Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte nur von Verbindung **15** aufgenommen werden, da kein geeignetes Lösungsmittel für die Herstellung einer konzentrierten Lösung, ohne gleichzeitigen Zerfall der Verbindungen, gefunden wurde.

Fluorierung von Vinyl(thio)phosphonsäurederivaten

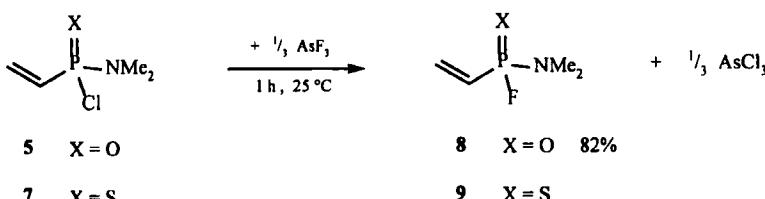
Eine Übersicht über die Synthesemethoden einer Reihe von Phosphonsäure- bzw. Thiophosphonsäurefluoriden, d.h. von Verbindungen der allgemeinen Formel R_nP(:X)F_{3-n} (n = 1 oder 2 und X = O oder S) findet sich in Literatur²⁷.

Zur Fluorierung der beschriebenen Vinyl(thio)phosphonsäurederivate wurden SbF₃ bzw. AsF₃ als mäßig starke Fluorierungsmittel eingesetzt²⁸.

Es wurde getrocknetes SbF_3 verwendet und die anschließende Destillation unter Normaldruck durchgeführt, da die Destillation unter verminderter Druck zur Sublimation des entstandenen $SbCl_3$ führte. Die Darstellung der *einfach* fluorierten Monoester **11** und **14** wird in Schema 7 veranschaulicht.



SCHEMA 7 Darstellung der Vinylphosphonsäurefluoride **11** und **14**



SCHEMA 8 Darstellung der Phosphonsäure- bzw. Thiophosphonsäurefluoride **8** und **9**

Für die Fluorierung des Ethylesters **10** wurde SbF_3 in deutlichem Unterschluß zugegeben. Bei der Darstellung von **14** mußten dagegen für eine erfolgreiche Umsetzung das Fluorierungsmittel und der Ester im Verhältnis von insgesamt 0.89:1 eingesetzt werden. Eine Variante zur Darstellung von Vinylphosphonsäurefluoriden ist die Umsetzung von Diestern mit Acetylfluorid²⁹. Für die Umsetzung von Phosphonsäure- bzw. Thiophosphonsäure-amiden wurden nach bewährter Methode die bereits einfach veresterten Chloramide **5** bzw. **7** mit AsF_3 versetzt.

NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen 8, 11 und 14

Zum Vergleich der NMR-Daten sind die δ_{P} - δ_{F} - und $J(\text{PF})$ -Werte der verschiedenen Fluoride in Tabelle 6 zusammengefaßt.

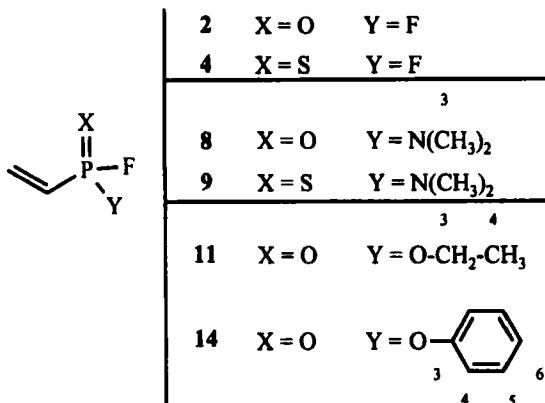


ABBILDUNG 6 Numerierungsschema der C-Atome in den Verbindungen **2**, **4**, **8**, **9**, **11** und **14**

TABELLE 6 δ_{P} - δ_{F} - und J -Werte der Verbindungen **2**, **4**, **8**, **9**, **11** und **14**

Nr.	X	Y	δ_{P}	δ_{F}	$^1J(\text{PF})$
2	O	F	10.7 (t)	- 66.9 (d)	1095 Hz
4	S	F	78.2 (t)	- 49.9 (d)	1133 Hz
8	O	NMe ₂	25.4 (d)	- 71.1 (d)	1021 Hz
11	O	OEt	16.0 (d)	- 66.7 (d)	1036 Hz
14	O	OPh	11.5 (d)	- 65.4 (d)	1050 Hz

Aufgrund der PF-Kopplung wurden in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der aufgeführten Verbindungen scharfe Doublets für die Fluoride **8**, **11** und **14** beobachtet. Im protonen gekoppelten Spektrum von **14** ist das Dublett durch die Kopplung mit den vinylischen Protonen in ein Spektrum höherer Ordnung aufgespalten. In den entsprechenden Spektren der Verbindungen **8** und **11** wurden aufgrund der zusätzlichen Kopplung mit den Protonen der Amid- und Alkoxy-Gruppen Multipletts beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum von **11** verursacht die Ethoxy-Gruppe ein komplizier-

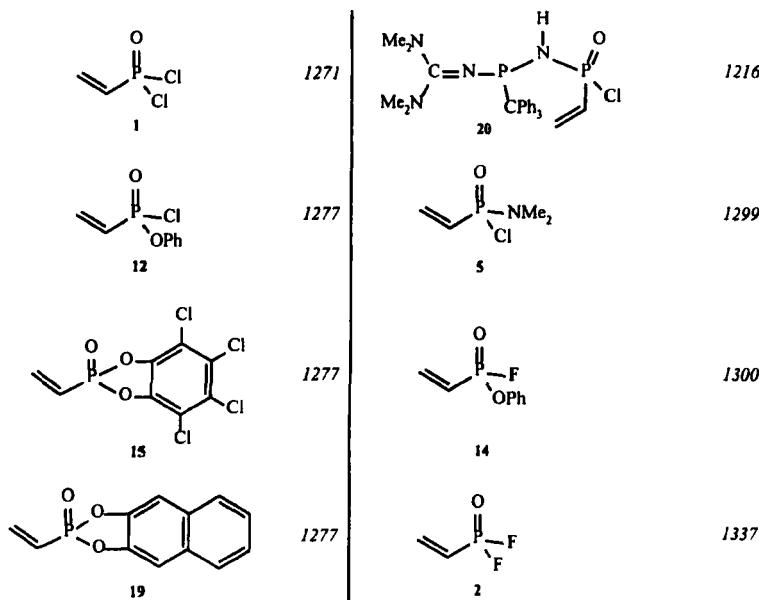
tes Aufspaltungsmuster (vgl. Abb. 6). Für die nichtäquivalenten Methylenprotonen (H^3_A und H^3_B) wurde bei δ_H 4.20- 4.35 die Kopplung mit H^4 (CH_3 -Gruppe), F und P beobachtet (Anisochronie). Das Signal für die Methylprotonen H^4 wird durch die Kopplung mit den Methylenprotonen (H^3_A und H^3_B) in ein Pseudotriplett bei $\delta = 1.39$ aufgespalten [$^3J(H^3H^4) = 7.1$ Hz]. Die δ_H -Werte der vinylischen Protonen von **8**, **11** und **14** sind gegenüber denen der entsprechenden Chloride kaum verändert. Allerdings sind die Spektren in diesem Bereich erheblich komplexer geworden, da nun ein ABCMX-Spinsystem vorliegt.

Vergleich der IR-P(:O)-Schwingungsfrequenzen von Vinylphosphonsäurederivaten

Die P(:O)-Schwingungsfrequenzen der Phosphorylgruppen werden durch die Polarität der P(:O)-Bindung beeinflusst, welche wiederum ihrerseits durch die Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom bestimmt wird.

Vergleicht man z.B. die Bindungsdissoziationsenergien der P(:O)-Bindungen $D_{P(:O)}$ der Verbindungen $POBr_3$, $POCl_3$ und POF_3 miteinander (125–130 kcal/mol), so beobachtet man eine mit der Elektronegativität zunehmende Bindungsstärke der P-Hal-Bindung³⁰. Durch die starke d_π - p_π -P(:O)-Bindung, die mit zunehmend positiver Ladung am Phosphoratom verstärkt wird (O-P-Rückbindung), werden für die Phosphorylgruppe i.a. hohe Schwingungsfrequenzen mit starker Absorption beobachtet. In diesem Zusammenhang ist auch der etwas geringere Einfluß der Substituenten, die mit dem Phosphoryl-Sauerstoffatom um das d_π -Orbital des Phosphors konkurrieren, zu berücksichtigen³¹. Schema 9 zeigt die Schwingungsfrequenzen einiger repräsentativer Phosphoryl-Verbindungen.

Der Einfluß der Elektronegativität wird besonders beim Vergleich der Werte von Vinylphosphonsäuredifluorid **2** und Vinylphosphonsäurephenylesterfluorid **14** mit denen des Dichlorids **1** und des Phenylesterchlorids **12** deutlich. Die Substitution eines Chloratoms in **1** durch eine Dimethylamino-Gruppe wie in Vinylphosphonsäuredimethylamidchlorid **5** oder durch eine Phenoxy-Gruppe wie in **12** führt zur Erhöhung des ν P(:O)-Wertes und zeigt den Einfluß der zu d_π - p_π -Bindungen befähigten Gruppen. Der im Vergleich zum Monochloramid **5** größere + I-Effekt des Stickstoffatoms in **20** führt zur Abnahme des ν P(:O)-Wertes.



Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **12**, **17** und **19**

12: Von Verbindungen des *einfachen* Typs RP(O)(OPh)Cl mit beliebigem organischen Rest R konnten in der Vergangenheit keine geeigneten Ein-kristalle erhalten werden. Erst der Einsatz eines Tieftemperaturaufnahmes ermöglichte die Untersuchung der Kristalle. Die racemische Verbindung **12** kristallisiert in einer chiralen Raumgruppe. Abbildung 7 zeigt das Molekül in der R-Form.

Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von seinen Substituenten umgeben, wobei an der größten Aufweitung am Phosphoratom stets O1 beteiligt ist, da die π-Elektronen der P-O1-Doppelbindung einen erhöhten Raumbedarf aufweisen [O1-P-O2 116.51(11)°, O1-P-C1 117.00(15)°, O1-P-C1 111.14(10)°]. C1 und C11 sind nahezu antiperiplanar zueinander angeordnet, wie der Torsionswinkel C1-P-O2-C11 mit -168.1(2)° zeigt. Der Torsionswinkel O1-P-O2-C11 beträgt 63.3(2)°.

Die Bindungslängen am Phosphor [P-O1 145.3(2), P-O2 158.47(18) sowie P-Cl 201.83(11) pm] sind als normal einzustufen³². Die

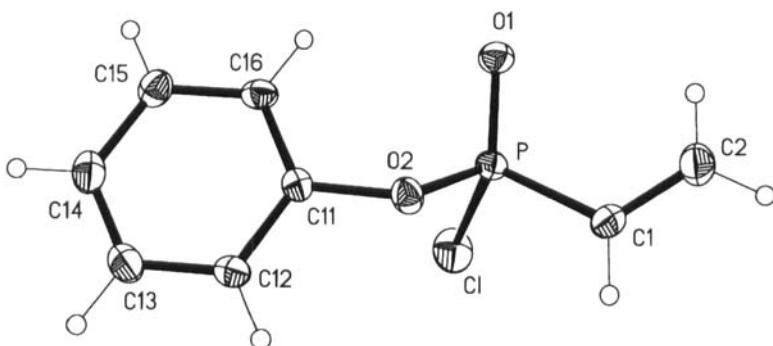


ABBILDUNG 7 Molekülstruktur von **12** im Kristall in der R-Form. Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: P-O(1) 145.3(2), P-O(2) 158.47(18), P-C(1) 176.0(3), P-Cl 201.83(11), O(2)-C(11) 141.6(3), C(1)-C(2) 132.1(4), C(11)-C(16) 137.2(4) pm; O(1)-P-O(2) 115.51(11), O(1)-P-C(1) 117.0(15), O(2)-P-C(1) 101.96(13), O(1)-P-Cl 111.14(10), O(2)-P-Cl 103.29(8), C(1)-P-C(1) 105.43(11), C(11)-O(2)-P 124.48(17), C(2)-C(1)-P 120.0(3), C(16)-C(11)-C(12) 122.1(3), C(16)-C(11)-O(2) 121.5(2), C(12)-C(11)-O(2) 116.5(3), C(11)-C(12)-C(13) 118.6(3), C(14)-C(13)-C(12) 120.7(3) $^{\circ}$

C=C-Bindungslänge beträgt 132.1(4) pm. Folgende Kontakte könnten als nicht-klassische Wasserstoffbrücken interpretiert werden: C2-H2A...O1 mit H...O 253 pm, C-H...O 133 $^{\circ}$ (Operator des Akzeptors $1/2 + x, 3/2 - y, 1 - z$) sowie C13-H13...O1 mit H...O 262 pm, C-H...O 145 $^{\circ}$ (Operator $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$).

17: Für den fünfbindigen Phosphor kommt eine trigonal-bipyramidale (TBP) Struktur oder eine quadratisch-pyramidale (QP) Struktur in Frage. Die zwischen diesen Anordnungen liegenden Übergänge werden durch prozentuale Abweichungen (Berry-Verzerrung) z.B. von der trigonal-bipyramidalen Anordnung charakterisiert³³. Trotz der allgemein beobachteten energetischen Bevorzugung dieser Anordnung wurde für **17**, wie oft bei zwei chelatisierenden Sauerstoffliganden³⁴, eine verzerrte, quadratisch-pyramidale Koordination am Phosphor gefunden.

In solchen Systemen kann die Abweichung der Geometrie von der trigonalen Bipyramide bzw. der quadratischen Pyramide durch die Summe der quadratischen Winkelabweichungen dargestellt werden³⁴. Die Summe der Winkelabweichungen von den Werten für die ideale trigonale Bipyramide beträgt 1591 und die von dem Wert für die quadratische Pyramide 112.

Das Phosphoratom liegt 42 pm außerhalb der Ebene, die durch die basalen Sauerstoffatome gebildet wird. Die mittlere Abweichung dieser Ebene beträgt 11 pm.

Die endocyclischen Basislängen O1···O2 (237.1 pm) und O3···O4 (237.8 pm) sind geringfügig länger als die exocyclischen Abstände O2···O4 (224.1 pm) und O1···O3 (221.3 pm), so dass von einer leichten Verzerrung in Richtung einer rechteckigen Pyramide gesprochen werden kann (Abb. 8).

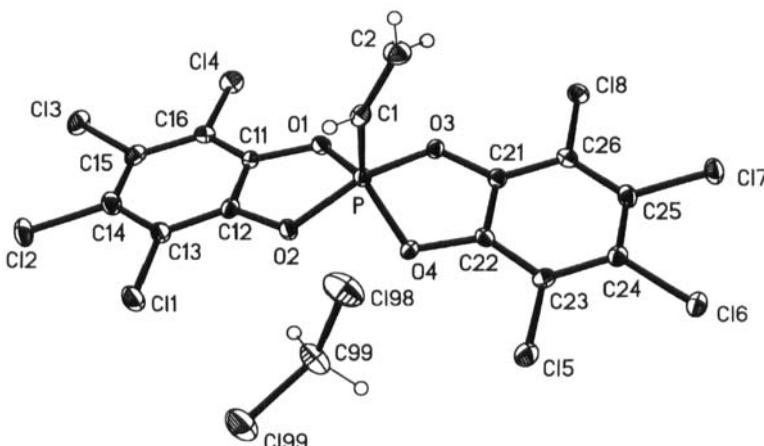


ABBILDUNG 8 Molekülstruktur von $17\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsängen [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: P-O(1) 165.3(3), P-O(4) 167.0(3), P-O(2) 168.9(3), P-O(3) 169.4(3), P-C(1) 176.9 (5), C(1)-C(13) 171.2(5), C(15)-C(23) 171.9(5), O(4)-C(22) 136.7(5), C(1)-C(2) 130.0(7), C(11)-C(16) 136.4(6), C(11)-C(12) 137.6(6), C(12)-C(13) 136.9(6), C(13)-C(14) 141.0(7), C(14)-C(15) 138.7(7), C(15)-C(16) 140.5(7), O(1)-C(11) 137.4(5), O(2)-C(12) 135.6(5), O(3)-C(21) 135.7(5) pm; O(1)-P-O(4) 143.34(17), O(1)-P-O(2) 90.36(16), O(4)-P-O(2) 83.69(16), O(1)-P-O(3) 82.78(16), O(4)-P-O(3) 89.98(16), O(2)-P-O(3) 158.94(17), O(1)-P-C(1) 111.16(19), O(4)-P-C(1) 105.49(19), O(2)-P-C(1) 100.0(2), O(3)-P-C(1) 101.05(19), C(11)-O(1)-P 113.1(3), C(12)-O(2)-P 111.8(3), C(2)-C(1)-P 124.7(4), C(11)-C(16)-C(15) 117.0(4), C(11)-C(16)-C(14) 120.6(4), O(3)-C(21)-C(22) 112.1(4), O(3)-C(21)-C(26) 126.4(4), C(22)-C(21)-C(26) 121.5(4) $^\circ$.

Die Winkel zwischen den basalen Sauerstoffatomen weichen mit 86.3° [O2-O4-O1] bis 93.0° [O1-O3-O2] in geringem Maße vom rechten Winkel ab. Die Winkel zwischen O1-P-O2 [$90.36(16)^\circ$] sowie O3-P-O4 [$89.98(16)^\circ$] sind größer als die exocyclischen Winkel cis-ständiger

Sauerstoffatome O2-P-O4 [83.69(16) $^{\circ}$] und O1-P-O3 [82.78(16) $^{\circ}$]. Die Fünfringe zeigen Briefumschlagkonformation, in der das Phosphoratom 26 pm bzw. 42 pm außerhalb der Ebene der anderen vier Atome liegt. Die beiden Fünfringe zeigen etwas unterschiedliche Torsionswinkel, z.B. betragen C11-C12-O2-P und C12-C11-O1-P 9.5 $^{\circ}$ und -9.7 $^{\circ}$, C22-C21-O3-P und C21-C22-O4-P dagegen 14.7 $^{\circ}$ und -16.4 $^{\circ}$. Die C=C-Bindungslänge beträgt 130.0(7) pm. Verbindung **17** kristallisiert als Dichlormethansolvat. Das gut aufgelöste Dichlormethanmolekül ist beteiligt an einer kurzen nicht-klassischen Wasserstoffbrücke [C99-H99A…O2 mit H…O 235 pm, C-H…O 148 $^{\circ}$] sowie einem sehr kurzen Cl…Cl-Kontakt [Cl99…Cl7 317.6(2) pm, Operator für C99 x, 1 + y, -1 + z]. Wegen der hohen Zahl an Cl-Atomen in **17** sind auch mehrere andere solcher Kontakte zu beobachten, von denen der kürzeste, Cl6…Cl6, 346 pm beträgt.

19: Die Verbindung **19** kristallisiert in der Raumgruppe Pnma des orthorhombischen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie (Abb. 10)

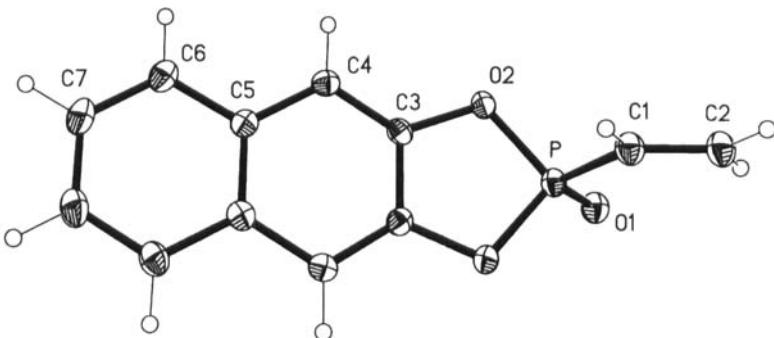


ABBILDUNG 9 Molekülstruktur von **19** im Kristall. Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: P-O(1) 145.64(16), P-O(2) 161.71(10), P-C(1) 176.1(2), O(2)-C(3) 139.54(15), C(1)-C(2) 132.2(3), C(3)-C(4) 134.79(18), C(4)-C(5) 142.55(19), C(5)-C(6) 141.71(19), C(6)-C(7) 136.9(2) pm; O(1)-P-O(2) 115.06(5), O(2)-P-O(2') 97.00(7), O(1)-P-C(1) 115.16(10), O(2)-P-C(1) 106.33(6), C(3)-O(2)-P 110.16(8), C(2)-C(1)-P 121.01(18), C(4)-C(3)-O(2) 126.19(12), C(3)-C(4)-C(5) 117.44(12), C(6)-C(5)-C(4) 120.99(13), C(7)-C(6)-C(5) 120.50(15) $^{\circ}$

Die Atome P, O2, C1 und C2 (sowie die entsprechenden H-Atome) liegen in der Spiegelebene. Das Phosphoratom weist verzerrt tetraedrische

Geometrie auf. Das Sauerstoffatom O1 ist wie bei **12** an den größten Bindungswinkeln am Phosphoratom beteiligt, etwa $115.06(5)^\circ$ [O1-P-O2] und $115.16(10)^\circ$ [O1-P-C1]. Die P-O2-Bindung [161.7(10) pm] ist länger als die in **12** [158.47(18) pm]. Die C=C-Bindungslänge beträgt 132.2(3) pm. Die mittlere Abweichung der Naphthyl-Ebene beträgt 0.5 pm. Der Fünfring ist effektiv planar (mittlere Abweichung 0.8 pm). Es werden keine nennenswerten intermolekularen Kontakte beobachtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeiten wurden in konventionellen Glasapparaturen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt (beheizter BTS-Katalysator). Alle Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeflammt und mit nachgereinigtem Stickstoff belüftet. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet³⁵. Die Bezeichnung "im Vakuum" (abgekürzt i.V.) bezieht sich, soweit nicht anders angegeben, auf einen Druck von 0.1 mmHg (0.1 Torr). Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte auf den Geräten JNMC-60HL (¹H: 60 MHz, ³¹P: 24.3 MHz, ¹⁹F: 56.4 MHz) der Fa. Jeol, CFT-20 (¹³C: 20.1 MHz), AC-200 (¹H: 200.1 MHz, ¹³C: 50.3 MHz, ³¹P: 81.0 MHz, ¹⁹F: 188.3 MHz) sowie AM-400 der Fa. Bruker (¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.61 MHz). Für die Probenvorbereitung wurde ausschließlich CDCl₃ als Lösungsmittel verwendet. Verschiebungen zu niedriger Frequenz (Hochfeldverschiebungen) sind mit negativem Vorzeichen, Verschiebungen zu hoher Frequenz (Tieffeldverschiebungen) mit positivem Vorzeichen gegenüber Tetramethylsilan (TMS) bei ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und H₃PO₄ bei ³¹P-NMR-Spektren angegeben.-MS (70 eV): Finnigan MAT 8430.-IR: BIO-RAD FT-IR-165 Spektrometer. -Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren auf dem Schmelzpunktbestimmungsgerät 510 der Fa. Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. Die eingesetzten Chemikalien waren kommerziell erhältlich oder im Arbeitskreis vorhanden. Vinylphosphonsäuredichlorid wurde von der Hoechst AG, Frankfurt a. M., als Geschenk zur Verfügung gestellt.

**Umsetzung von Vinylphosphonsäuredichlorid (1)
und Vinylthiophosphonsäure-dichlorid (3) mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$
und $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$; Synthese der Vinylphosphonsäureamidchloride (5)
und (6) und der Vinylthiophosphonsäureamidchloride (7) und (23)**

Die Phosphonsäure- bzw. Thiophosphonsäuredichloride **1** bzw. **3** wurden vorgelegt und das entsprechende Dialkylaminotrimethylsilan Me_3SiNR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et) im molaren Verhältnis von 1:0.95 unter Rühren und Kühlen zugetropft. Das trübe Reaktionsgemisch wurde bei der jeweiligen Temperatur bis zu 5 Stunden weitergerührt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile unter verminderter Druck (7 Torr) abgetrennt. Durch Destillation i. V. wurden schließlich die reinen Produkte **5–7** und **23** erhalten.

Vinylphosphonsäure-dimethylamidchlorid (5)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.62$ [d, $^3J(\text{PH}) = 14.7$ Hz, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 5.97–6.41 [m, 3H, vinyl. H]. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.51$ [d, $^2J(\text{PC}) = 1.3$ Hz, 2C, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 128.95 [d, $^1J(\text{PC}) = 159.4$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}}$], 135.29 [s, vinyl. $\underline{\text{CH}}_2$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 37.4$. – EI-MS: m/z (%) = 153 (6) [M^+], 118 (37) [M-Cl^+], 109 (17) [$\text{M-N}(\text{CH}_3)_2^+$], 44 (100) [$\text{M-CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})\text{Cl}^+$]. – IR (Film): (cm^{-1}) = 512 [m, P-Cl], 689 [m, P-N], 985 [s, P(:O)], 1399 [m, P-C], 1604 [w, C=C]. $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClNOP}$ (153.5): Ber. C 31.29, H 5.92, N 9.12; gef. C 30.63, H 5.89, N 8.55.

Vinylphosphonsäure-diethylamidchlorid (6)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.13$ [t, $^3J(\text{HH}) = 7.13$ Hz, 6H, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 3.13 [dq, $^3J(\text{PH}) = 13.95$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 3.49$ Hz, 4H, $(\underline{\text{CH}}_2)_2$], 5.96–6.41 [m, 3H, vinyl. H]. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.32$ [d, $^3J(\text{PC}) = 4.43$ Hz, 2C, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 38.82 [d, $^2J(\text{PC}) = 2.92$ Hz, 2C, $(\underline{\text{CH}}_2)_2$], 130.36 [d, $^1J(\text{PC}) = 159.92$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}}$], 134.40 [d, $^2J(\text{PC}) = 1.32$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}}_2$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 35.1$. – EI-MS: m/z (%) = 181 (9) [M^+], 166 (100) [M-CH_3^+], 138 (77) [$\text{M-[CH}_2=\text{CH-O}^+$], 109 (26) [M-NEt_2^+], 72 (43) [$\text{M-[CH}_2=\text{CH-P}(\text{:O})\text{Cl}^+]$]. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClNOP}$ (181.61): Ber. C 39.68, H 7.23, N 7.71; gef. C 39.99, H 7.29, N 7.85.

Vinylthiophosphonsäure-dimethylamidchlorid (7)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.79$ [d, $^3J(\text{PH}) = 16.9$ Hz, 6H, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 5.93–6.63 [m, 3H, vinyl. H]. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 37.38$ [s, 2C, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 132.98 [d,

$^2J(\text{PC}) = 2.2 \text{ Hz}$, vinyl. $\underline{\text{CH}_2}$], 133.41 [d, $^1J(\text{PC}) = 129 \text{ Hz}$, vinyl $\underline{\text{CH}}$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 84.03$. – EI-MS: m/z (%) = 169 (100) [M^+], 134 (50) [$\text{M}-\text{Cl}^+$], 125 (13) [$\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 93 (19) [$\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{S}^+$], 90 (8) [$\text{M}-\text{Cl}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 44 (81) [$\text{M}-\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{:O})\text{Cl}\}^+$]. – IR (Film): (cm^{-1}) = 458 [w, P-Cl], 606 [m, P=S], 762 [m, P-N], 979 [s, N-C].

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ClNPS}$ (169.62): Ber. C 28.32, H 5.36, N 8.26, S 18.90; gef. C 28.42, H 5.17, N 8.38, S 18.91.

Vinylthiophosphonsäure-diethylamidchlorid (23)

^1H -NMR: $\delta = 1.10$ [t, 6H, $(\text{CH}_3)_2$], 3.2 [m, 4H, $(\text{CH}_2)_2$], 5.2 – 6.8 [m, vinyl. H]. – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.50$ [d, $^3J(\text{PC}) = 5.3 \text{ Hz}$, 2C, $(\underline{\text{CH}}_3)_2$], 40.4 [d, $^2J(\text{PC}) = 1.60 \text{ Hz}$, 2C, $(\underline{\text{CH}}_2)_2$], 134.3 [d, $^1J(\text{PC}) = 129.90 \text{ Hz}$, vinyl. $\underline{\text{CH}}$], 131.7 [d, $^2J(\text{PC}) = 1.70 \text{ Hz}$, vinyl. $\underline{\text{CH}}_2$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 87.0$.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClNPS}$ (197.69): Ber. C 36.46, H 6.63; gef. C 36.31, H 6.41

Vinylphosphonsäure-monochlor-N-phosphorigsäure-trityl-N-(*N,N',N',N'*-tetramethyl)-guanid (20)

Eine Lösung von 1.25 g (3.1 mmol) Tritylphosphorigsäure-amino-N-(*N,N',N',N'*-tetramethyl)guanid in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur zunächst mit 0.45 g (3.1 mmol) Vinylphosphonsäuredichlorid **1** und anschließend mit 0.63 g (6.2 mmol) Triethylamin versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Bestandteile i.V. wurde der Rückstand ($\text{NEt}_3\text{H}^+ \text{Cl}^-$) mit 10 ml Toluol extrahiert. Das Filtrat wurde schließlich i.V. aufkonzentriert, wodurch das Produkt **20** als reiner farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und zur Entfernung letzter Reste an flüchtigen Bestandteilen bei 50 °C i.V. getrocknet. Es wurden so 0.9 g (57%) der Verbindung **20** erhalten (Fp.: 155°C).

^1H -NMR: $\delta = 1.37$ [m ≈ t, $^2J(\text{PH}) \approx 7.29 \text{ Hz}$, NH], 2.65 [s, 12H, $(\text{CH}_3)_4$], 5.95–6.70 [m, 3H, vinyl. H], 7.15–7.42 [m, 15H, arom. H]. – ^{13}C -NMR: $\delta = 40.78$ [s, 4C, $(\text{CH}_3)_4$], 127.08–131.54 [m, 15C, arom. C, (vinyl. C werden verdeckt)], 141.87 [d, $^1J(\text{PC}) = 3.05 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CPh}_3}$], 162.36 [s, $(\text{NMe}_2)_2\underline{\text{C}}=\text{N}-$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 40.7$ [d, $^2J(\text{PP}) = 64.1 \text{ Hz}$, 2P, -P-CPh₃, RR bzw. SS], 46.3 [d, $^2J(\text{PP}) = 57 \text{ Hz}$, 2P, -P-CPh₃, RS bzw. SR], 56.8 [d, $^2J(\text{PP}) = 64.3 \text{ Hz}$, 2P, -P(:O)(Cl)CH=CH₂, RR bzw. SS], 57.2 [d, $^2J(\text{PP}) = 57.72 \text{ Hz}$, 2P, -P(:O)(Cl)CH=CH₂, RS bzw. SR]. – EI-MS: m/z (%) = 512 (7) [M^+], 269/71 (66/21) [$\text{M}-\text{CPh}_3^+$], 243 (100) [CPh_3^+], 165 (78) [CPh_2^+], 156 (14) [$\text{M}-\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{:O})(\text{Cl})\text{NH}-\text{Ph}_3^+$]. – IR (KBr):

(cm^{-1}) = 547 [m, P-Cl], 1104 [s, P-N], 1216 [m, P(:O)], 1546 [s, C=N], 1624 [m, C=C], 3422 [s,b, N-H].

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{ClN}_4\text{OP}_2$ (512.96): Ber. C 60.87, H 6.10, N 10.92; gef. C 60.40, H 6.01, N 10.55.

Reaktion von (1) mit 2-Chlorethyl-4-hydroxypropylaminohydrochlorid (26)

Zu einer Lösung von 8.75 g (50 mmol) **26** in 68 ml CH_2Cl_2 wurden 15.2 g (150 mmol) NEt_3 gegeben. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 7.25 g (50 mmol) **1** in 68 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 18 h Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i.V. entfernt, so dass ein Öl und Triethylaminhydrochlorid als Rückstand zurückblieben. Dieser wurde mit 140 ml Diethylether extrahiert, filtriert und das Filtrat i.V. vom Ether befreit. Als Rohprodukt erhielt man ein gelbbliches Öl, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel als stationäre Phase, 5%ige Lösung von NEt_3 in CH_2Cl_2 als Laufmittel). Das reine Produkt **21** wurde in einer Ausbeute von 60% (6.3 g) als Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.77–2.14 [m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$], 3.19–3.62 [m, 6H, cycl. CH_2], 4.07–4.43 [m, 2H, CH_2Cl], 5.88–6.26 [m, 3H, vinyl. H]. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 133.8 [d, $^2J(\text{PC})$ = 1.89 Hz, vinyl. CH_2], 127.80 [d, $^1J(\text{PC})$ = 166.75 Hz, vinyl. CH], 67.06 [d, $^2J(\text{PC})$ = 7.34 Hz, P-O- CH_2], 50.03 [d, $^2J(\text{PC})$ = 4.28 Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$], 47.63 [s, CH_2Cl], 42.79 [d, $^3J(\text{PC})$ = 1.99 Hz, cycl. CH_2], 26.37 [d, $^2J(\text{PC})$ = 5.76 Hz, cycl. CH_2]. – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: δ = 17.1. – EI-MS: m/z (%) = 209 (1.4) [$\text{M}]^+$, 174 (3) [$\text{M-Cl}]^+$, 160 (100) [$\text{M-CH}_2\text{Cl}]^+$, 146 (14) [$\text{M-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$, 133 (3) [$\text{M-NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$. – IR (Film): (cm^{-1}) = 761 [m, P-N], 975 [m-s, N-C], 1241 [s, P(:O)], 1608 [w, C=C], 2929 [w-m, C-H (=CH₂)].

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClNO}_2\text{P}$ (209.62): Ber. C 40.11, H 6.26, N 6.68; gef. C 40.18, H 6.19, N 6.60.

Vinylphosphonsäure-phenylesterchlorid (12)

In einem Lösungsmittelgemisch von 100 ml Pentan und 50 ml Hexan wurden 16.44 g (113 mmol) Vinylphosphonsäuredichlorid **1** gelöst und auf 0°C gekühlt. Ein Gemisch aus 10.72 g (114 mmol) Phenol, 11.87 g (117 mmol) NEt_3 und 10 ml Hexan / 5 ml Pentan wurde innerhalb von 10 min. zugetropft und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Triethylaminhydrochlorid und flüchtige Bestandteile wurden i.V. entfernt und das erhaltene Rohprodukt bei verminderter Druck über eine

Vigreux-Kolonne destilliert. Das Produkt **12** wurde bei einem Siedepunkt von 91–92°C / 0.25 mm Hg in einer Ausbeute von 26% (5.97 g) erhalten.

¹H-NMR: $\delta = 6.08\text{--}6.66$ [m, 3H, vinyl. H], 7.13–7.37 [m, 5H, aromat. H]. – ¹³C-NMR: $\delta = 120.64$ [d, ³J(PC) = 5.11 Hz, 2C, aromat. CH], 125.93 [d, ¹J(PC) = 190 Hz, vinyl. CH], 126.43 [s, aromat. CH], 129.81 [d, ⁴J(PC) = 0.03 Hz, 2C, aromat. CH], 137.33 [d, ²J(PC) = 0.03 Hz, vinyl. CH₂], 149.23 [d, ²J(PC) = 10.71 Hz, aromat. C]. – ³¹P(¹H)-NMR: $\delta = 23.9$. – EI-MS: *m/z*(%) = 201 (100) [M]⁺, 165 (7) [M-Cl]⁺, 139 (4) [M-CH₂=CH₂-Cl]⁺, 109 (3) [M-OPh]⁺. – IR (Film): (cm^{-1}) = 530 [w, P-Cl], 942 [s, P-O-(C)], 1193 [s, (P)-O-C], 1277 [s, P(O)].

$\text{C}_8\text{H}_8\text{ClO}_2\text{P}$ (202.58): Ber. C 47.43, H 3.99; gef. C 47.34, H 4.01.

Fluorierung von Vinylphosphonsäure-dimethylamidchlorid (**5**), Vinylphosphonsäure-ethylesterchlorid (**10**) und -phenylesterchlorid (**12**); Darstellung von Vinylphosphonsäure-dimethylamidfluorid (**8**), Vinylphosphonsäure-ethylesterfluorid (**11**) und -phenylesterfluorid (**14**)

Zur Fluorierung wurden das Amidchlorid **5** bzw. die Esterchloride **10** und **12** vorgelegt und mit den jeweiligen Mengen Fluorierungsreagenz (SbF_3 bzw. AsF_3) vorsichtig, jedoch ohne Kühlung, versetzt. Anschließend wurde bei den in der Tabelle genannten Temperaturen gerührt und die Produkte **8**, **11** und **14** wurden destillativ abgetrennt.

TABELLE 7 Experimentelle Angaben zur Darstellung von **12**–**14**

Produkt	Reagenz	Reaktionsbedingungen	Molverhältnis [mmol] Reaktand / Reagenz	Ausbeute
12	AsF_3	RT / 1 h	21.9 / 21.8	82 %
13	SbF_3	RT / 1 h	3.24 / 1.30	45 %
14	AsF_3	50°C / 30 min	4.90 / 2.37	55 %

Vinylphosphonsäure-dimethylamidfluorid (**8**)

¹H-NMR: $\delta = 2.64$ [dd, ³J(PH) = 10.36 Hz, ⁴J(HF) = 2.64 Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2$], 5.92 – 6.29 [m, 3H, vinyl. H]. – ¹³C-NMR: $\delta = 35.19$ [d, ²J(PC) = 4.6 Hz, 2C, $(\text{CH}_3)_2$], 124.21 [dd, ¹J(PC) = 179.46 Hz, ²J(CF) = 40.7 Hz, vinyl. CH], 135.47 [m ≈ t, ²J(PC) ≈ 2.1 Hz, vinyl. CH₂].

– $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 25.4$ [d, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1021.3$ Hz]. – ^{19}F -NMR: $\delta = 71.1$ [d, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1020.2$ Hz]. – EI-MS: m/z (%): 137 (44) [$\text{M}]^+$, 122 (16) [$\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 118 (4) [$\text{M}-\text{F}]^+$, 93 (36) [$\text{M}-\text{NMe}_2]^+$, 44 (100) [$\text{M}-\{\text{CH}_2=\text{CH-P}(\text{O})\text{F}\}]^+$. – IR (Film): (cm^{-1}) = 831 [s, P-F], 1000 [s, N-C], 1248 [s, P(O)], 1612 [w, C=C]. $\text{C}_4\text{H}_9\text{FOP}(123.13)$

Vinylphosphonsäure-phenylesterfluorid (14)

^1H -NMR: $\delta = 6.07 - 6.88$ [m, 3H, vinyl. H], 7.13 – 7.40 [m, 5H, arom. H]. – ^{13}C -NMR: $\delta = 120.26$ [d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.6$ Hz, 2C, aromat. $\underline{\text{CH}}$], 121.56 [dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 195$ Hz, $^2\text{J}(\text{CF}) = 31.2$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}}$], 125.88 [d, $^4\text{J}(\text{PC}^5) = 1.14$ Hz, 2C, aromat. $\underline{\text{CH}}$] 130.02 [s, aromat. CH], 140.43 [m \approx t, $^2\text{J}(\text{PC}) \approx 3.47$ Hz, $^3\text{J}(\text{CF}) \approx 2.88$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}_2}$], 149.25 [m \approx d, $^2\text{J}(\text{PC}) \approx 8.1$ Hz, aromat. C]. – ^{31}P -NMR: $\delta = 11.5$ [m \approx dquint, $^1\text{J}(\text{PF}) \approx 1050$ Hz, $^2\text{J}(\text{PH}) \approx 28$ Hz]. – ^{19}F -NMR: $\delta = -65.37$ [d, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1050$ Hz]. – EI-MS: m/z (%): 185 (100) [$\text{M}]^+$, 165 (9) [$\text{M}-\text{F}]^+$, 135 (21) [$\text{M}-\text{OPh}]^+$. – IR (Film): (cm^{-1}) = 869 [m, P-F], 954 [s, P-O-(C)], 1199 [(P)-O-C], 1300 [s, P(O)], 1594 [m, C=C].

$\text{C}_8\text{H}_8\text{FO}_2\text{P}(186.13)$: Ber. C 50.89, H 4.36; gef. C 51.62, H 4.34.

Vinylphosphonsäure-ethylesterfluorid (11)

^1H -NMR: $\delta = 1.39$ [t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 3H, CH_3], 4.27 [m \approx ddq, $J \approx 1 - 6$ Hz (CH_2 koppelt mit CH_3 , F und P), 2H, CH_2], 6.03 – 6.59 [m, 3H, vinyl. H]. – ^{13}C -NMR: $\delta = 16.33$ [d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.85$, $\underline{\text{CH}}_3$], 63.69 [d, $^2\text{JPC} = 6.36$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}$], 122.53 [dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 195$ Hz, $^2\text{J}(\text{CF}) = 33.26$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}}$], 138.47 [m \approx t, $^2\text{J}(\text{PC}) \approx 2.5 - 3.3$ Hz, vinyl. $\underline{\text{CH}_2}$]. – ^{31}P -NMR: $\delta = 16.0$ [d, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1036$ Hz]. – ^{19}F -NMR: $\delta = -66.7$ [d, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1029$ Hz].

Darstellung cyclischer Phosphonsäure- und Thiophosphonsäurediester; Synthese von Vinylphosphonsäure-O,O'-tetrachlor-catechylester (15), Vinylthiophosphonsäure-O,O'-tetrachlor-phenylester (18) und Vinylphosphonsäure-O,O'-2,3-benzocatechylester (19)

Zur Synthese der Diester **15**, **18** und **19** wurden 25.6 mmol Tetrachlorbrenzcatechin bzw. 2,3-Dihydroxynaphthalin in 35 ml Dichlormethan vorgelegt und über einen Zeitraum von 10 min bei 0 °C unter kräftigem Rühren

mit der äquimolaren Menge Vinylphosphonsäuredichlorid **1** bzw. Vinylthiophosphonsäuredichlorid **3** versetzt. Zur Reaktionslösung wurde dann innerhalb von 20 min. bei 0 °C Triethylamin in zweifachem Überschuß (51.2 mmol) getropft und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile zunächst bei Raumtemperatur, später bei 50 °C i.V. abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 35 ml Toluol extrahiert, das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid mit einer Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat i.V. eingeengt, bis ein reiner farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und aus Dichlormethan / n-Hexan im Verhältnis von 2:1 bei –20 °C umkristallisiert.

TABELLE 8 Experimentelle Angaben zur Darstellung von **15–17**

<i>Produkt</i>	<i>Reaktant</i>	<i>Reagenz</i>	<i>Ausbeute</i>
15	1	Tetrachlorbrenzcatechin	82 %
16	2	Tetrachlorbrenzcatechin	45 %
17	1	2,3-Dihydroxynaphthalin	55 %

Vinylphosphonsäure-O,O'-tetrachlor-catechylester (15)

¹H-NMR: δ = 6.14 – 6.90 [m, 3H, vinyl. H]. – ¹³C-NMR: δ = 121.56 [d, ¹J(PC) = 179.5 Hz, vinyl. CH], 138.96 [s, 2C, aromat. C-O-], 141.01 [s, 2C, aromat. -CCl], 141.72 [s, 2C, aromat. -CCl], 143.81 [d, ²J(PC) = 2.04 Hz, vinyl. CH₂]. – ³¹P-NMR: δ = 36.74 [m ≈ quint., J(PH) ≈ 29.8 Hz]. – EI-MS: m/z (%): 320 (100) [M]⁺, 294 (34) [M-CH₂=CH]⁺, 277 (18) [M-CH₂=CH, O]⁺. – IR (KBr): (cm⁻¹) = 855 [s, P-O-(C)], 992 [s, (P)-O-C], 1277 [s, P(:O)].

C₈H₃Cl₄O₃P (319.88): Ber. C 30.04, H 0.95; gef. C 29.89, H 1.15

Vinylthiophosphonsäure-O,O'-tetrachlor-catechylester (18)

¹H-NMR: δ = 6.29 – 6.82 [m, 3H, vinyl. H]. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = 109.2. – EI-MS: m/z (%): 336 (100) [M]⁺, 277 (91) [M-CH₂=CH, S]⁺, 91 (65) [M-C₅Cl₄O₂]⁺. – IR (KBr): (cm⁻¹) = 856 [s, P-O-(C)], 991 [m, (P)-O-C].

C₈H₃Cl₄O₂PS (335.88): Ber. C 28.61, H 0.90, S 9.53; gef. C 28.73, H 1.22, S 9.22

Vinylphosphonsäure-O,O'-2,3-benzocatechylester (19)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.09 - 6.78$ [m, 3H, vinyl. H], 7.42 – 7.80 [m, 6H, arom. H]. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 35.1$ [m \approx quint., $J(\text{PH}) \approx 28.33$ Hz]. – EI-MS: m/z (%): 232 (100) [M^+], 206 (24) [$\text{M}-\text{CH}_2=\text{CH}$] $^+$, 189 (15) [$\text{M}-\text{CH}_2=\text{CH}$, -O] $^+$. – IR (KBr): (cm^{-1}) = 935 [s, P-O-(C)], 991 [s, (P)-O-C], 1277 [s, P(:O)].

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$ (232.18): Ber. C 62.07, H 3.92; gef. C 61.27, H 4.13

Röntgenstrukturanalysen von (12), (17) und (19)

Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgassstrom des Diffraktometers gebracht (**12**: Siemens P4, sonst Stoe STADI-4). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung bis $2\theta_{\max} 55^\circ$ (**12**, **19**) bzw. 50° (**17**) gemessen. Absorptionskorrekturen für **12** und **17** basierten auf ψ -Scans. Die Strukturen wurden anisotrop gegen F 2 verfeinert (Programmsystem: SHELXL-97)³⁶. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt.

Kristalldaten

12, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClO}_2\text{P}$, M = 202.56, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 647.0(2)$, $b = 864.0(2)$, $c = 1672.9(3)$ pm, $U = 0.9352(4)$ nm 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.439$ Mg/m 3 , $F(000) = 416$, $T = 173(2)$ K, $\mu = 0.535$ mm $^{-1}$, 2152 unabhängige Reflexe, $R(F) = 0.0381$, $wR(F^2) = 0.0809$, $\Delta\rho_{\max} = 265$ e nm $^{-3}$. **17**: CH_2Cl_2 , $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Cl}_{10}\text{O}_4\text{P}$, M = 634.66, triklin, Raumgruppe P(-1), $a = 918.1(5)$, $b = 1121.0(6)$, $c = 1236.7(7)$ pm, $\alpha = 67.27(2)^\circ$, $\beta = 76.88(3)^\circ$, $\gamma = 67.76(2)^\circ$, $U = 1.0818(10)$ nm 3 , $Z = 2$, $D_x = 1.948$ Mg/m 3 , $F(000) = 624$, $T = 143(2)$ K, $\mu = 1.386$ mm $^{-1}$, 3795 unabhängige Reflexe, $R(F) = 0.048$, $wR(F^2) = 0.115$, $\Delta\rho_{\max} = 649$ e nm $^{-3}$. **19**, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$, M = 232.16, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, $a = 1154.5(3)$, $b = 937.65(12)$, $c = 960.5(2)$ pm, $U = 1.0398(4)$ nm 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.483$ Mg/m 3 , $F(000) = 480$, $T = 143(2)$ K, $\mu = 0.250$ mm $^{-1}$, 1278 unabhängige Reflexe, $R(F) = 0.0352$, $wR(F^2) = 0.0979$, $\Delta\rho_{\max} = 228$ e nm $^{-3}$.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (ohne Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Rd., GB Cambridge CB2 1EZ, unter den Nummern 151861 (**12**), 151862 (**17**) und 151863 (**19**) deponiert. Kostenlose Exemplare können beim Direktor (Telefax: Int + 12 23 33 60 33; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) angefordert werden.

Danksagung

Wir danken der HOECHST AG für die großzügige Bereitstellung von Vinylphosphonsäuredichlorid und dem Fonds der Chemischen Industrie für die fortlaufende Unterstützung.

Referenz

- [1] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, (Hrsg. E. Bartholome, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, M. Weigert, E. Weise), 4. Aufl.; Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel, **18**, 301 (1979).
- [2] E. C. Ladd, United States Rubber Co.; U. S. Patent 2.611.784; C.A. **47**, 9355 (1953).
- [3] G. C. Templeman, Ohio Oil Co.; U. S. Patent 2.824.839 (1958); C.A. **52**, 10565 (1958).
- [4] P. Z. Li, Z. V. Mikhailova, L. N. Sedov, E. L. Kaganova, E. L. Gefter, *Plasticheski Massy*, **1960**, 9; C. A. **55**, 24077 (1961).
- [5] P. Robitscheck, C. T. Bean, Hooker Chemical Corp.; U. S. Patent 2.931.746 (1960); C.A. **54**, 16013 (1960).
- [6] V. A. Kargin, K. A. Kocheshkov, E. P. Cherneva, B. Nazirov, U. S. S. R. Patent 338.530 (1970); C.A. **77**, 115310 (1972).
- [7] M. Anbar, E. P. Farley, D. D. Denson, K. R. Maloney, *J. Dent. Res.*, **58**, 1134 (1979); C. A. **90**, 210078 (1982).
- [8] G. Schrader, Farbenfabriken Bayer AG; DE 1.099.532 (1959); C.A. **56**, 3515 (1962).
- [9] G. Schrader, Farbenfabriken Bayer AG; DE 3.184.465 (1965); C. A. **63**, 11578 (1965).
- [10] a. R. Fischer, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig (1986);
b. B. Bartels, C. Martin-Gonzales, A. Nelson, G.M. Russel, and S.G. Warren, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1637 (1998).
- [11] J.-C. Henry, D. Lavergne, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genet, I. P. Beletskaya, T. M. Dolgina, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3473 (1998).
- [12] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1991, 110.
- [13] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992, 28.
- [14] V. Plack, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1998.
- [15] V. Plack, J. Münchenberg, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 865.
- [16] B. Kutscher, U. Niemeyer, J. Engel, A. Kleeman, P. Hilgard, J. Pohl, G. Scheffler, *Arzneim.-Forschung/Drug Res.*, **45**, 323 (1995); C. A. **123**, 286189 (1995).
- [17] I. Neda, R. Sonnenburg, R. Schmutzler, U. Niemeyer, B. Kutscher, J. Engel, A. Kleemann, *Z. Naturforsch.*, **52b**, 943 (1997).
- [18] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, 1992, 41.
- [19] A. I. Razumov, N. N. Bankovskaya, I. D. Neklesova, *Trudy Kazan. Khim.*, **23**, 219 (1957); C. A. **1958**, 9949.
- [20] C. M. Welch, E. J. Gonzales, J. D. Guthrie, *J. Org. Chem.*, **26**, 3270 (1961).
- [21] N. K. Bliznyuk, P. S. Khokhlov, R. V. Strel'tsov, G. V. Dotsev, *Zhur. Obshch. Khim.*, **37**, 1064 (1967).
- [22] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen: ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Bd. 3; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993, 52.
- [23] R. M. Ismail, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **372**, 252 (1970).
- [24] R. W. Wynn, GAF Corp.; U. S. Patent 3.548.039 (1970); C. A. **75**, 6083 (1971).
- [25] J.-V. Weiß, R. Schmutzler, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **112**, 1464 (1979).
- [26] Ref. [22], Kap. 2.7.4., 49.

- [27] R. Schmutzler, Fluorides of Phosphorus, in *Advances in Fluorine Chemistry*, (Hrsg. M. Stacey, J. C. Tatlow, A.G. Sharpe), 1965, Bd. 5, 107.
- [28] D. Naumann, Fluor und Fluorverbindungen (Monographie), in *Spezielle Anorganische Chemie in Einzeldarstellungen*, (Hrsg. A. Schneider), Bd. 2, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1980, 66.
- [29] A. Ya. Yakubovich, V. A. Ginsburg, S. P. Makarov, *Zh. Obshch. Khim.*, **31**, 1517 (1961); *C.A.* **55**, 23319 (1961).
- [30] J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, H. Goldenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5185 (1954).
- [31] R. F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, in *Organic Chemistry. A Series of Monographs* (A.T. Blomquist, Hrsg.); Bd. 6 Academic Press, London, New York, 1965, 74.
- [32] P. Rademacher, Strukturen organischer Moleküle, in *Physikalische Organische Chemie* (M. Klessinger, Hrsg.); Bd. 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1987, 56.
- [33] Ref. [25].
- [34] W.S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.*, **73**, 1 (1979).
- [35] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl.; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokio, Toronto, 1988.
- [36] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97, a program for refining crystal structures", Göttingen, Germany, 1997.