

Neue $\sigma^2\lambda^3\text{-P}=\text{C}-\text{O}$ -Systeme: Stabile nichtkonjugierte Phosphaalkenether – Synthese und Reaktionen

Joachim Heinicke^{*)}^a, Ilona Kovacs^b und Laszlo Nyulaszi^b

Sektion Chemie der Universität Halle^a,
Postfach, DDR-4010 Halle

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest^b,
Gellért tér 4, H-1521 Budapest

Eingegangen am 3. August 1990

Key Words: Phosphaalkene ethers / 1,3-Oxaphospholes, dihydro- / 1,3-Oxaphosphorines, tetrahydro-

New $\sigma^2\lambda^3\text{-P}=\text{C}-\text{O}$ Systems: Stable Non-Conjugated Phosphaalkene Ethers – Synthesis and Reactivity

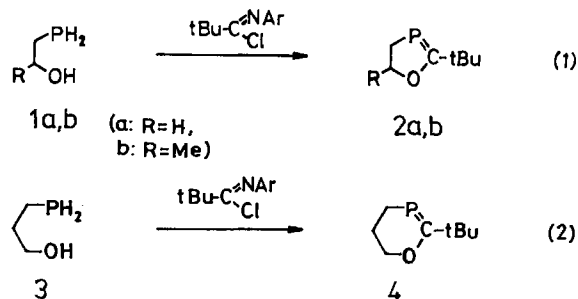
Non-conjugated cyclic phosphaalkene ethers (**2**, **4**, **6**) are obtained by cyclocondensation of (2- or 3-hydroxyalkyl)phosphanes **1**, **3** with *N*-arylpivalimidoyl chlorides. Hydrolysis of **2**, **4** with H_2O ($\rightarrow$ **7**, **8**), addition of hydrogen compounds (HCl,

HSPH, MePhPH) ($\rightarrow$ **9**–**12**), and oxidation with air ($\rightarrow$ **14**) are studied. The reactivity of the title compounds and of benzoxaphospholes are compared.

Stabile Verbindungen mit $\sigma^2\lambda^3\text{-P}=\text{C}-\text{O}$ -Strukturgruppen sind bislang nur in Form der zuerst von Becker beschriebenen Phosphaalkensilylether und -enolate¹⁾, analoger Borylether²⁾ sowie cyclisch konjugierter 1,3-Oxaphosphole³⁾, 1,3-Benzoxaphosphole⁴⁾ und 1,2,4-Oxazaphosphole⁵⁾ bekannt. Die den einfachen Iminoethern analogen nichtkonjugierten Phosphaalkenether werden hier anhand cyclischer Vertreter erstmals vorgestellt und durch Additionsreaktionen charakterisiert.

(2- bzw. 3-Hydroxyalkyl)phosphane **1** und **3** reagieren mit *N*-Arylpivalimidoylchloriden in etherischer Lösung bei Raumtemperatur unter Bildung von 2-*tert*-Butyl-4,5-dihydro-1,3-oxaphosphol-Derivaten **2** bzw. 2-*tert*-Butyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxaphosphorin **4** und entsprechenden Anilinderivaten. Die Ausbeuten liegen infolge von Nebenreaktionen zu höhersiedenden Produkten und in geringem

Maße zu den Perhydroderivaten (vgl. **12**) bei etwa 30–40% (Tab. 1). Bei **1** (R = Ph) mit benzyli-scher OH-Gruppe erfolgt Eliminierung von Styrol.



Mit *N*-Phenylbenzimidoylchlorid konnten keine stabilen Phosphaalkenether erhalten werden. Offensichtlich sind wie

Tab. 1. Charakteristische Daten der Phosphaalkenether (δ -Werte, J in Hz)

Verb. (mmol)	Sdp. [°C/Torr] (Ausb. %)	Summen- formel (Molmasse)	% P Ber. Gef.	$\delta^1\text{H}$ (tBu) (J_{PH})	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{PCO})$ (J_{PC})	1. IP _v [eV]
2a ^{a)} (23)	55/8 (30)	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OP}$ (144.2)	21.49 21.1	1.19 (1.3)	68.7	226.3 (66.7)	8.09
2b (68)	50–52/9 (36)	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OP}$ (158.2)	19.58 19.2	1.22 (1.3)	70.5	224.5 (62.5)	7.91
4 (86)	62–66/9 (38 ^{b)})	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OP}$ (158.2)	19.58 19.1	1.21 (1.7)	71.4	215.7 (78.6)	7.93
6 ⁴⁾	57–60/0.5 (65)		% C	1.44 (1.3)	76.4	214.0 (64.5)	7.90 ¹³⁾
5 (18)	115–117/3 (78)	$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{PSi}_2$ (306.5)	50.98 50.3	1.12 (1.8)	124.7	n. b.	8.48

^{a)} Kristallisiert beim Stehenlassen auf Trockeneis. — ^{b)} Korrigierte Ausbeute; das Destillat enthält neben **4** noch ca. 20–30% 2-*tert*-Butyl-1,3-oxaphosphorin (**12**) [durch PH-Addition des Ausgangsmaterials an **4**, Gl. (4)].

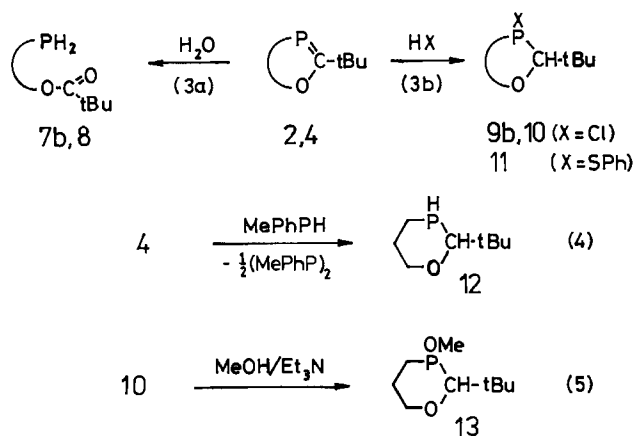
^{*)} Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Greifswald, Soldtmannstr. 16, D-O-2200 Greifswald.

bei den Phosphaalkensilylethern C-Arylderivate nur im Falle sperriger Substituenten monomer beständig^{1b,6)}.

Versuche zu einer alternativen Bildung von **2a** durch alkalkatalysierte Cyclokondensation von $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{-P}=\text{C}(\text{tBu})\text{OSiMe}_3$ (**5**) gelangen nicht, da beim Erhitzen mit festem KOH (20 h, 90°C) zuerst die Silylgruppe an der $\text{P}=\text{C}-\text{O}$ -Struktur abgespalten wird und ein stabiles [2-(Trimethylsiloxy)ethyl]phosphaalken-enolat entsteht.



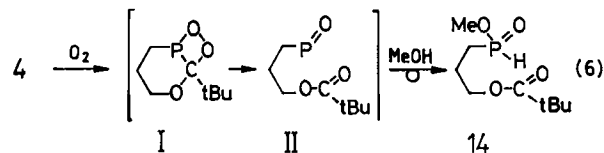
Die reinen 2-*tert*-Butyl-phosphaalkenether **2** und **4** sind bei Raumtemperatur längere Zeit monomer haltbar. Sie sind jedoch sehr luftempfindlich (Rauchentwicklung bei Luftkontakt) und neigen auch gegenüber Wasserstoffverbindungen von Elementen der fünften bis siebten Hauptgruppe wesentlich stärker als das cyclisch konjugierte 2-*tert*-Butyl-1,3-benzoxaphosphol (**6**) zu Additionsreaktionen. Während Benzoxaphosphole durch H_2O oder Alkohole auch in Gegenwart von Säuren oder Basen nicht angegriffen werden⁷⁾, hydrolysieren **2** und **4** in H_2O /Ether bereits bei Raumtemperatur praktisch vollständig zu **7** und **8** (Gl. 3a). Die Bindung des Wasserstoffs an das Phosphor- und des Sauerstoffs an das Kohlenstoffatom zeigt eine im Vergleich zu einfachen Phosphaalkenen⁸⁾ inverse Reaktionsrichtung an. Dagegen addieren HCl, Thiophenol (Gl. 3b) und Methylphenylphosphan (Gl. 4) in Ether in der für Phosphaalkene typischen Orientierung. Die mit Methylphenylphosphan primär entstehenden Addukte reagieren bevorzugt mit einem zweiten Äquivalent MePhPH , wobei im Falle von **4** 2-*tert*-Butyl-1,3-oxaphosphorinan (**12**) und 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-diphosphan resultieren.



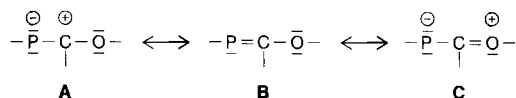
Orientierende Versuche zur Umsetzung von **4** mit Methanol und *n*-Heptylamin verweisen auf geringe Additionsneigung von Alkoholen und besonders Aminen. Alkoxygruppen lassen sich jedoch, wie am Beispiel von **13** gezeigt (Gl. 5), über die HCl-Addukte (**10**→**13**) einführen. Im Falle von **2b** beobachtet man in Methanol ³¹P-NMR-spektroskopisch neben den Signalen für unverändertes **2b** und Methoxyphosphan ($\delta = 135.2$) ein AB-Spektrum [$\delta = 42.80/$

43.02, $J(\text{PP}) = 17.7 \text{ Hz}$] und weitere Signale, die auf Di- bzw. Oligomerisation hindeuten, jedoch noch näherer Klärung bedürfen.

Bei der Luftoxidation der cyclischen Phosphaalkenether erfolgt Ringöffnung und Bildung von primären Phosphanoxiden **II**, die mit Alkoholen, wie hier für **4** nachgewiesen, zu Phosphonsäure-monoestern (**14**) reagieren (vgl. Lit.⁹⁻¹¹⁾).



MNDO-Rechnungen an $\text{P}=\text{C}-\text{O}$ -Strukturen¹²⁾ zeigen eine Abnahme der positiven Ladung am P-Atom im Vergleich zu Phosphaethylen. Dies läßt sich durch ein stärkeres Gewicht der polaren Grenzstruktur **C** der mesomeren $\text{P}=\text{C}-\text{O}$ -Einheit ausdrücken. Die Unterschiede in der Regiochemie für die Addition von H_2O bzw. Wasserstoffverbindungen von Elementen der dritten Periode verweisen darauf, daß sich dies insbesondere auf das Reaktionsverhalten gegenüber wenig polarisierbaren „harten“ Nucleophilen wie H_2O auswirkt. Das hier beobachtete Reaktivitätsminimum gegenüber Alkoholen und besonders Aminen läßt darauf schließen, daß für die Addition an $\text{P}=\text{C}-\text{O}$ -Systeme neben Ladungs-⁸⁾ auch Orbitalwechselwirkungen signifikant sind und daß Reaktivität sowie Reaktionsrichtung empfindlich vom Wechselspiel dieser Einflüsse abhängen.



Herrn Prof. Dr. E. Kleinpeter und Mitarbeitern danken wir für die NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter trockenem Argon und in absoluten Lösungsmitteln. — NMR: Lösungsmittel wasserfreies C_6D_6 bzw. CDCl_3 , Bruker WP 200 bzw. AC 80. Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS (¹H- und ¹³C-NMR) bzw. 85proz. H_3PO_4 (³¹P-NMR, positive Vorzeichen für Hochfeldverschiebung) als Standards bezogen. — IR: UR 70 (Zeiss Jena), KBr-Fenster. — Zu den UV-PE-Daten s. Lit.¹³⁾.

Ausgangsverbindungen

(2-Hydroxyethyl)phosphan (**1a**) (vgl. Lit.¹⁴⁾): 23 g Na (1.0 mol) in 400 ml flüssigem NH_3 werden mit PH_3 bis zum Farbumschlag nach gelb (NaPH_2) und dann mit einer kalten Lösung von 45 g (1.02 mol) Ethylenoxid in 200 ml Ether umgesetzt. Nach Abdampfen des NH_3 wird mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 80 g NH_4Cl (1.5 mol) behandelt, mit Benzol azeotrop getrocknet und destilliert. Ausb. 53 g (68%) **1a** vom Sdp. 144–146°C. — IR (Film, KBr): $\tilde{\nu} = 2280 \text{ cm}^{-1}$ (s) [$\nu(\text{PH})$], 3330 (vs) [$\nu(\text{OH})$]. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.52$ [dm, 2H, PH_2], 1.5–1.8 [m, 2H, PCH_2], 3.4–3.7 [m, 2H, OCH_2], 3.9 [s, 1H, OH].

$\text{C}_2\text{H}_7\text{OP}$ (78.1) Ber. P 39.68 Gef. P 39.2

(2-Hydroxypropyl)phosphan (**1b**): 5.0 g Na werden analog zu **1a** mit PH_3 und 12.6 g (0.217 mol) Propylenoxid umgesetzt. Es resul-

tieren 14.0 g (70%) **1b** vom Sdp. 98–100°C/150 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.06 [d, $^3J(\text{HH})$ = 5.9 Hz, CH_3], 2.79 [s, 1H, OH], 1.2–1.7 [m, 3H, CH_2 + PH], 3.4–3.9 [m, 2H, OCH + PH].

$\text{C}_3\text{H}_9\text{OP}$ (92.1) Ber. P 33.64 Gef. P 33.8

(2-Hydroxy-2-phenylethyl)phosphan (**1**, R = Ph): NaPH_2 aus 7.7 g Na wird wie oben mit 40 g (0.33 mol) Phenylethylenoxid umgesetzt. Ausb. 46.2 g (90%), Sdp. 78–81°C/0.01 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.53 [m, $^1J(\text{PH})$ = 195, $^3J_{\text{HH}}$ = 6–7 Hz, PH_2], 4.46 [m, $^3J_{\text{PH}}$ = 5.7, $^3J_{\text{HH}}$ $\approx$ 6.5 Hz, OCH], 3.54 [s, 1H, OH], 1.6–2.0 [m, 2H, CH_2], 6.8–7.5 [m, Ph].

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OP}$ (154.2) Ber. P 20.09 Gef. P 19.8

(3-Hydroxypropyl)phosphan (**3**): NaPH_2 aus 9.1 g Na wird in flüssigem NH_3 mit 37 g (0.39 mol) 3-Chlor-1-propanol in 150 ml Ether umgesetzt. Nach Filtrieren destilliert man 25.1 g (70%) **3** vom Sdp. 115–117°C/150 Torr.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{OP}$ (92.1) Ber. P 33.64 Gef. P 33.5

Phosphaalkenether **2** und **4**: Die angegebenen Molmengen **1a**, **b** bzw. **3** werden im 3–4fachen Volumen absol. Diethylether gelöst und mit der gleichen Molmenge *N-p*-Tolylpivalimidoylchlorid in absol. etherischer Lösung versetzt. Nach 2tägigem Stehenlassen bei ca. 20°C wird filtriert, gründlich mit absol. Ether gewaschen, das Solvens i. Vak. entfernt und destilliert. Charakteristische Daten s. Tab. 1. — Ergänzende NMR-Daten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: **2a** (CDCl_3): δ = 25.71 [d, $J(\text{PC})$ = 29.1 Hz, C-4], 75.80 [d, $J(\text{PC})$ = 3.0 Hz, C-5], 37.80 [d, $J(\text{PC})$ = 13.6 Hz, CMe_3], 29.12 [d, $J(\text{PC})$ = 9.7 Hz, CMe_3]. — **2b** (C_6D_6): δ = 32.82 [d, $J(\text{PC})$ = 30.2 Hz, C-4], 84.66 [d, $J(\text{PC})$ = 3.0 Hz, C-5], 20.67 [s, Me], 37.87 [d, $J(\text{PC})$ = 13.3 Hz, CMe_3], 29.26 [d, $J(\text{PC})$ = 9.6 Hz, CMe_3]. — **4** (C_6D_6): δ = 18.31 [d, $J(\text{PC})$ = 32.7 Hz, C-4], 22.48 [s, C-5], 70.00 [s, C-6], 41.59 [d, $J(\text{PC})$ = 20.8 Hz, CMe_3], 29.09 [d, $J(\text{PC})$ = 13.1 Hz, CMe_3]. — $^1\text{H-NMR}$ (Näherung): **2b** (C_6D_6): δ = 1.69 [m, $^2J(\text{HH})$ = 14.0, $^3J(\text{HH})$ = 8.7, $^2J(\text{PH})$ = 1.4 Hz, PCH(A)], 2.09 [m, $^2J(\text{HH})$ = 14.0, $^3J(\text{HH})$ = 8.4, $^2J(\text{PH})$ = 3.1 Hz, PCH(B)], 4.60 [m, 1H, OCH], 1.15 [dd, $^3J(\text{HH})$ = 6.2, $^4J(\text{PH})$ = 0.4 Hz, 5-Me].

Phosphaalkensilylether **5**: **1a** (6.8 g) wird mit 3 LiBu/3 Me_3SiCl (–78 bis 20°C) zu $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt; Ausb. 15.7 g (62%), Sdp. 91°C/2–3 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.09 [s, OSiMe_3], 0.21 [d, $^3J(\text{PH})$ = 4.6 Hz, PSiMe_3], 1.6–1.95 [m, PCH_2], 3.4–3.8 [m, OCH₂]. Äquimolare Umsetzung mit Pivaloylchlorid in Ether liefert **5**. Charakteristische Daten s. Tab. 1, ergänzende $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3): δ = 0.27 [s, P = COSiMe_3], 0.08 [s, $\text{CH}_3\text{OSiMe}_3$], 2.05 [m, $^2J(\text{PH})$ = 4.1, $^3J(\text{HH})$ = 7.6 Hz, PCH_2], 3.67 [m, $^3J(\text{PH})$ = 7.8, $^3J(\text{HH})$ = 7.6 Hz, OCH₂].

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{PSi}_2$ (306.5) Ber. C 50.94 H 10.19 Gef. C 50.3 H 9.8

Hydrolyseprodukte

Phosphinoalkylester **7b**: 0.75 g **2b** läßt man in 5 ml Ether 1 d mit 0.5 ml H_2O stehen, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert. Es resultieren 0.50 g (60%) **7b** vom Sdp. 43–48°C/3 Torr. — IR (Film, KBr): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm^{-1} (m) [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 2330 (m) [$\nu(\text{PH})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ = –159.5 (tm). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.10 [s, CMe_3], 2.45 [dm, $^1J(\text{PH})$ = 193 Hz, PH_2], 1.42 [m, CH_2], 4.79 [m, $^3J(\text{PH}) \approx ^3J(\text{HH}) \approx$ 6.2 Hz, OCH], 1.02 [d, $^4J(\text{PH})$ = 6.18 Hz, Me].

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (176.2) Ber. C 54.48 H 9.65 Gef. C 54.7 H 9.8

Phosphinoalkylester **8**: 1.05 g **4** werden wie oben hydrolysiert. Man erhält 0.80 g (70%) **8** vom Sdp. 42–45°C/2 Torr. — IR (Film, KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm^{-1} (m) [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 2350 (m) [$\nu(\text{PH})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ = –140.0 (tm). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.20 [s, CMe_3], 2.66 [m, $^1J(\text{PH})$ = 194 Hz, PH_2], 4.02 [t, $J(\text{HH})$ = 6.1 Hz, 2H, OCH₂], 1.6–2.0 [m, 4H, 2 CH_2]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 177.32 [s, C=O], 64.15 [d, $^3J(\text{PC})$ = 5.7 Hz, OCH₂], 32.26

[d, $^2J(\text{PC})$ = 3.5 Hz, CH_2], 10.40 [d, $^1J(\text{PC})$ = 9.3 Hz, PCH_2], 38.74 [s, CMe_3], 27.35 [s, CMe_3].

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (176.2) Ber. C 54.48 H 9.65 Gef. C 54.9 H 9.8

Additionsprodukte

2-tert-Butyl-3-chlor-5-methyl-1,3-oxaphospholan (**9b**): Man läßt 0.50 g **2b** 1 d mit 3 ml etherischer HCl (ca. 0.2 g HCl/ml) stehen und destilliert in einer Mikrodestillationsapparatur 0.40 g (65%) **9b** vom Sdp. 58–60°C/3 Torr ab. In C_6D_6 wurden NMR-Signale von drei Diastereomerenpaaren gefunden. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 98.6/104.6/102.3 (12:3:1). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.40 [br, $J(\text{PH})$ < 3 Hz, E]/4.12 [br, E]/3.55 [d, $J(\text{PH})$ = 39.6 Hz, Z] {OPCH}, 1.18 [d, $J(\text{HH})$ = 6.6 Hz]/1.09 [d, $J(\text{HH})$ = 5.9 Hz]/1.00 [d] {CMe}, 0.99 [br]/0.97 [d, $J(\text{PH}) \approx$ 0.6 Hz]/1.14 [d, $J(\text{PH}) \approx$ 1.0 Hz] {CMe₃}. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (3. Diastereomerenpaar zu wenig intensiv): δ = 100.71 [d, $J(\text{PC})$ = 38.5 Hz]/103.78 [d, $J(\text{PC})$ = 37.3 Hz] {C-2}, 40.81 [d, $J(\text{PC})$ = 32.2 Hz]/42.98 [d, $J(\text{PC})$ = 28.8 Hz] {C-4}, 79.26 [d, $J(\text{PC})$ = 3.9 Hz]/77.40 [d, $J(\text{PC})$ = 3.7 Hz] {C-5}, 27.25 [d, $J(\text{PC})$ = 3.0 Hz]/20.31 [d, $J(\text{PC})$ = 2.1 Hz] {5-Mc}, ca. 34.9 [CMe₃], 27.10 [d, $J(\text{PC})$ = 9.4 Hz]/26.93 [d, $J(\text{PC})$ = 9.5 Hz] {CMe₃}.

2-tert-Butyl-3-chlor-1,3-oxaphosphorinan (**10**): 0.75 g **4** werden wie oben mit überschüssigem HCl in Ether (4 ml) zu 0.70 g (76%) **10** vom Sdp. 72–76°C/5 Torr umgesetzt. — NMR-Messungen in C_6D_6 zeigen das Vorliegen beider Diastereomerenpaare. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 57.4/81.7 (2:1). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.24 [d, $^2J(\text{PH})$ = 2.7 Hz, E]/2.87 [d, $^2J(\text{PH})$ = 30.8 Hz, Z] {OPCH}, 1.07 [s]/1.04 [s] {CMe₃}. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 93.80 [d, $J(\text{PC})$ = 30.2 Hz]/90.47 [d, $J(\text{PC})$ = 43.7 Hz] {C-2}, 31.34 [d, $J(\text{PC})$ = 29.7 Hz]/27.37 [d, $J(\text{PC})$ = 21.8 Hz] {C-4}, 24.59 [d, $J(\text{PC})$ = 1.7 Hz]/18.35 [d, $J(\text{PC})$ = 3.4 Hz] {C-5}, 70.34 [s]/71.30 [s] {C-6}, 35.67 [d, $J(\text{PC}) \approx$ 7 Hz]/36.83 [d, $J(\text{PC}) \approx$ 7 Hz] {CMe₃}, 27.16 [d, $J(\text{PC})$ = 6.9 Hz]/27.86 [d, $J(\text{PC})$ = 8.6 Hz] {CMe₃}.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClOP}$ (194.6) Ber. C 49.37 H 8.29 Gef. C 49.2 H 8.3

2-tert-Butyl-3-(phenylthio)-1,3-oxaphosphorinan (**11**): 0.60 g **4** werden in 3 ml Ether mit 0.45 g Thiophenol 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend Destillation liefert 0.70 g (68%) **11** vom Sdp. 125–127°C/0.1 Torr. — NMR-Messungen in CDCl_3 zeigen beide Diastereomerenpaare. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = +25.97/–0.11 (54:46%). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 91.89 [d, $J(\text{PC})$ = 23.6 Hz]/90.12 [d, $J(\text{PC})$ = 33.4 Hz] {C-2}, 25.15 [d, $J(\text{PC})$ = 7.0 Hz]/25.52 [d, $J(\text{PC})$ = 7.8 Hz] {C-4}, 21.58 [d, $J(\text{PC})$ = 2.5 Hz]/24.91 [s] {C-5}, 69.82 [s]/71.95 [s] {C-6}, 36.33 [d, $J(\text{PC})$ = 19.1 Hz]/36.10 [d, $J(\text{PC})$ = 29.1 Hz] {CMe₃}, 27.03 [d, $J(\text{PC})$ = 7.0 Hz]/27.75 [d, $J(\text{PC})$ = 8.2] {CMe₃}, 134.99 [d, $J(\text{PC})$ = 15.7 Hz]/135.29 [d, $J(\text{PC})$ = 15.3 Hz] {i-C}, 131.30 [d, $J(\text{PC})$ = 8.2 Hz]/131.47 [d, $J(\text{PC})$ = 9.3 Hz] {o-C}, 128.73 [s]/128.73 [s] {m-C}, 126.27 [s]/126.10 [s] {p-C}.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{OPS}$ (268.4) Ber. C 62.66 H 7.89 Gef. C 63.2 H 8.1

2-tert-Butyl-1,3-oxaphosphorinan (**12**): 0.60 g **4** werden mit 0.60 g MePhPH versetzt und 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Mit wenig Ether wird in eine Mikrodestillationsapparatur übergeführt. Destillation liefert 0.50 g (80%) **12** vom Sdp. 70–72°C/10 Torr und 0.3 g (MePhP)₂ vom Sdp. 130–135°C/0.1 Torr (erstarrt nach Destillation; $^{31}\text{P-NMR}$: δ = –37.2/–40.6, cis:trans $\approx$ 3:2). NMR-Messungen der ersten Fraktion in CDCl_3 weisen beide Diastereomerenpaare von **12** sowie Verunreinigungen durch nicht umgesetztes **4** nach. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = –70.98 [dm, $^1J(\text{PH})$ = 196 Hz]/–108.27 [dm, $^1J(\text{PH})$ = 191 Hz] (A:B $\approx$ 86:14%). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.01 [d, $^4J(\text{PH})$ = 0.9 Hz, CMe_3]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , nur Signale des häufigeren Isomeren erfaßt): δ = 87.04 [d, $J(\text{PC})$ = 23.7 Hz, C-2], 16.45 [d, $J(\text{PC})$ = 19.8 Hz, C-4], 28.42 [s, C-5],

71.19 [s, C-6], 35.79 [d, $J(\text{PC}) = 6.1 \text{ Hz}$, CMe_3], 27.32 [d, $J(\text{PC}) = 8.0 \text{ Hz}$, CMe_3].

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OP}$ (160.2) C 59.98 H 10.70 Gef. C 60.6 H 10.3

2-tert-Butyl-3-methoxy-1,3-oxaphosphorinan (13): Orientierend wurden 0.40 g **10** in Pentan mit 0.5 ml absol. MeOH/0.5 ml Et_3N bei 0°C versetzt. Nach 1 d wurde filtriert und destilliert. Es wurden 0.15 g unreines **13** im Siedebereich $76-82^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$ erhalten und durch charakteristische NMR-Signale nachgewiesen. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 110.9/103.4$ (11:9) [R_2POMe]. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.46$ [d, $^3J(\text{PH}) = 12.7 \text{ Hz}$]/ 3.55 [d, $^3J(\text{PH}) = 13.4 \text{ Hz}$] (4:3, E/Z - POCH_3). Daneben wurden Rückbildung von **4** und drei nicht-identifizierte ^{31}P -Signale zwischen $\delta = 38$ und 42.5 beobachtet.

Oxidationsprodukt 14: Durch eine Lösung von 0.60 g **4** in 2 ml absol. MeOH leitet man langsam bis zur Beendigung der Rauchentwicklung P_4O_{10} -getrocknete Luft (exotherm). Nach weiteren 2–3 h Luftkontakt werden 0.25 g farblose Flüssigkeit mit **14** als Hauptkomponente bei $98-103^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ abdestilliert. NMR-Messungen in CDCl_3 , ^{31}P : $\delta = +37.48$ [dm, $^1J(\text{PH}) = 534 \text{ Hz}$]; Integral: im entkoppelten Spektrum ca. 80% der P-Signalsumme. — ^1H -NMR: $\delta = 6.64$ [dm, $^1J_{\text{PH}} = 597 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{V})(\text{O})\text{H}$], 3.69 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.7 \text{ Hz}$, OCH_2], 1.09 [s, CMe_3]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 52.65$ [d, $J(\text{PC}) = 7.0 \text{ Hz}$, OMe], 178.03 [s, $\text{C}=\text{O}$], 38.53 [s, CMe_3], 26.94 [s, CMe_3], 63.57 [s, OCH_2], (PCH_2/CH_2 Zuordnung unsicher).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (222.2) Ber. C 48.65 H 8.62 Gef. C 47.2 H 8.3

CAS-Registry-Nummern

1 ($\text{R} = \text{Ph}$): 6790-04-1 / **1a**: 16247-01-1 / **1b**: 6704-12-7 / **2a**: 129917-85-7 / **2b**: 129917-86-8 / **3**: 4706-18-7 / **4**: 129917-87-9 / **5**: 129917-84-6 / **6**: 77013-92-4 / **7b**: 129917-88-0 / **8**: 129917-89-1 / **9b**: 129917-90-4 / **10** (Isomer 1): 129917-91-5 / **10** (Isomer 2): 129917-92-6 / **11** (Isomer 1): 129917-93-7 / **11** (Isomer 2): 129917-

94-8 / *cis*-**12**: 129917-95-9 / *trans*-**12**: 129917-96-0 / **13** (Isomer 1): 129917-97-1 / **13** (Isomer 2): 129917-98-2 / **14**: 129917-99-3 / NaPH_2 : 80243-05-6 / HSPH : 108-98-5 / MePhPH : 6372-48-1 / $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$: 129917-83-5 / Ethylenoxid: 75-21-8 / Phenylethylenoxid: 96-09-3 / Propylenoxid: 75-56-9 / 3-Chlor-1-propanol: 627-30-5 / Pivaloylchlorid: 3282-30-2 / *N*-*p*-Tolylpivalimidoylchlorid: 69646-13-5

- ¹⁾ ^{1a)} G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. **423** (1976) 242. — ^{1b)} G. Becker, W. Becker, O. Mundt, Phosphorus Sulfur **14** (1983) 267.
- ²⁾ Yu. A. Veits, E. G. Neganova, V. L. Foss, Zh. Obshch. Khim. **56** (1986) 715.
- ³⁾ K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1989**, 788.
- ⁴⁾ ^{4a)} J. Heinicke, A. Tzschach, Z. Chem. **20** (1980) 342. — ^{4b)} J. Heinicke, A. Tzschach, Phosphorus Sulfur **20** (1985) 345.
- ⁵⁾ ^{5a)} L. Ko, Y. Y. C. Yeung, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1634. — ^{5b)} F. Zurmühlen, W. Rösch, M. Regitz, Z. Naturforsch., Teil B, **40** (1985) 1077.
- ⁶⁾ M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, Chem. Lett. **1983**, 1653.
- ⁷⁾ ^{7a)} J. Heinicke, A. Tzschach, Tetrahedron Lett. **24** (1983) 5481. — ^{7b)} J. Heinicke, A. Tzschach, Z. Chem. **23** (1983) 439. — ^{7c)} J. Heinicke, A. Tzschach, Phosphorus Sulfur **20** (1984) 347.
- ⁸⁾ ^{8a)} Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, Tetrahedron **40** (1984) 765. — ^{8b)} R. Appel, F. Knoll, Adv. Inorg. Chem. **33** (1989) 259.
- ⁹⁾ M. Regitz, G. Maas, Top. Curr. Chem. **97** (1981) 71.
- ¹⁰⁾ Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 4026.
- ¹¹⁾ J. Heinicke, A. Tzschach, Z. Chem. **23** (1983) 439.
- ¹²⁾ L. Nyulaszi, J. Réffy, T. Veszprémi, I. Kovács, J. Heinicke, Publikation in Vorbereitung.
- ¹³⁾ L. Nyulaszi, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Heinicke, J. Organomet. Chem. **373** (1989) 49.
- ¹⁴⁾ I. L. Knunyants, R. N. Sterlin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **56** (1949) 49.

[267/90]