

Phosphinalkylene, 50<sup>[1]</sup>Zur Struktur von 2,2,2-Triphenyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholanen

Hans Jürgen Bestmann\*, Claus Riemer und Reinhart Dötzer

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 7. August 1991

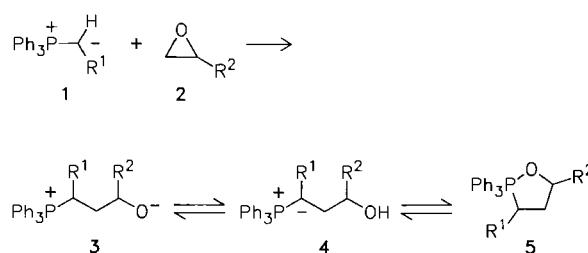
**Key Words:** Phosphorus, tetra- and pentacoordinate / Oxaphospholanes / Trigonal-bipyramidal structure / Equilibrium of ring and betain structure in polar solventPhosphine Alkylenes, 50<sup>[1]</sup>. – On the Structure of 2,2,2-Triphenyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholanes

2,2,2-Triphenyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholanes (**5a–h**) were synthesized from methylene-triphenylphosphorane (**1**, R = H) and suitable epoxides (**2a–g**). Oxaphospholane **5e** was subjected to an X-ray structural analysis, which showed a five-membered ring-structure with a trigonal-bipyramidal coordinate

phosphorus atom. One phenyl group and the ring oxygen atom are apical ligands at phosphorus. According to the NMR spectra, oxaphospholanes have a ring structure in nonpolar solvents, whereas in polar solvents there exists an equilibrium with an open-chain form.

Phosphoniumylide **1** reagieren mit Epoxiden **2** zu 2,2,2-Triphenyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholananen **5**<sup>[2–14]</sup>. Nach den Regeln über den Ein- und Austritt von Nucleophilen beim wechselseitigen Übergang von tetra- zu pentakoordiniertem Phosphor<sup>[15,16]</sup> sowie aus Gründen der Polaritätsregel<sup>[17]</sup>, die dem Sauerstoff eine größere Apicophilie als den anderen Liganden zuordnet, sollte in **5** eine trigonal-bipyramidal Struktur vorliegen, in der der Sauerstoff die apikale Position einnimmt. Aus sterischen Gründen sollte die zweite apikale Position von einem Phenylring besetzt sein, während das ursprünglich ylidische C-Atom von **1** in **5** äquatorial steht<sup>[18,19]</sup>. Es wurde wiederholt postuliert, daß **5** im Gleichgewicht mit den offenkettigen Formen **3** und **4** stehen kann<sup>[5–7,11–14]</sup> (Schema 1).

Schema 1



Um die Anwendungsbreite der Darstellung der Verbindungen **5**, die als Synthesebausteine vielseitig einsetzbar sind, nochmals zu überprüfen und um die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse abzusichern, sowie der Frage des Gleichgewichtes **5** ⇌ **4** ⇌ **3** durch NMR-Untersuchungen nachzugehen, haben wir die in Tab. 1 aufgeführten Oxaphospholane **5a–h** hergestellt. Als Ylidkomponente wurde immer Methylentriphenylphosphoran (**1**, R<sup>1</sup> = H) eingesetzt.

Tab. 1. 2,2,2-Triphenyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholane **5** (R<sup>1</sup> = H) aus Methylentriphenylphosphoran (**1**, R<sup>1</sup> = H) und Epoxiden **2**

<b>5</b>	R <sup>2</sup>	Reaktionsbedingungen	% Ausb.	Schmp. [°C]
<b>a</b>	H	1) –30 °C/10 min 2) ca. 20 °C, 1 d	75	116 <sup>a)</sup>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	ca. 20 °C, 1 d	80	123–124
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ca. 20 °C, 1 d	80	129–130
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ca. 20 °C, 1 d	80	143 <sup>b)</sup>
<b>e</b>	CH(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	45 °C/2 d	67	94–95
<b>f</b>	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45 °C/2 d	65	89–90
<b>g</b>	Oxiranyl	1) 0 °C/30 min 2) ca. 20 °C/1 d	77	126–127
<b>h</b> <sup>c)</sup>	e)	ca. 20 °C, 1 d	60	215 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Lit.<sup>[11]</sup> 116–117 °C. — <sup>b)</sup> Lit.<sup>[3]</sup> 143–144 °C. — <sup>c)</sup> 0.5 Äquivalente Epoxid **2g**. — <sup>d)</sup> Unter Zersetzung. — <sup>e)</sup> 2,2,2-Triphenyl-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphospholan-5-yl.

Die Umsetzungen von **1** (R<sup>1</sup> = H) mit den Epoxiden **2a** bis **g** wurden in absolutem THF durchgeführt.

Tab. 1 zeigt, daß das Epoxid **2** auch funktionelle Gruppen tragen kann. Das Glycidacetal **2e** wurde als Racemat und **2f** als R-Enantiomeres<sup>[20]</sup> eingesetzt. Aus dem racemischen Butadienbisepoxid **2g** erhielt man durch vorsichtiges Umsetzen mit einem Äquivalent Ylid **1** (R<sup>1</sup> = H) das epoxidierte Oxaphospholan **5g** und bei der Umsetzung im Molverhältnis 2:1 die Verbindung **5h** mit zwei heterocyclischen P<sup>V</sup>–O-Ringen.

Aus dem optisch aktiven Glycidithioacetal **6**<sup>[20]</sup> und Ylid **1** (R<sup>1</sup> = H) entstand unter Verlust der optischen Aktivität eine Verbindung mit fünfbindigen Phosphor (<sup>31</sup>P-NMR: δ = –61.2), der wir die Struktur **8** zuordnen. Bei deren Bildung nehmen wir an, daß intermedial die Stufe des Ionenpaares **7** durchlaufen wird (Schema 2).

Schema 2

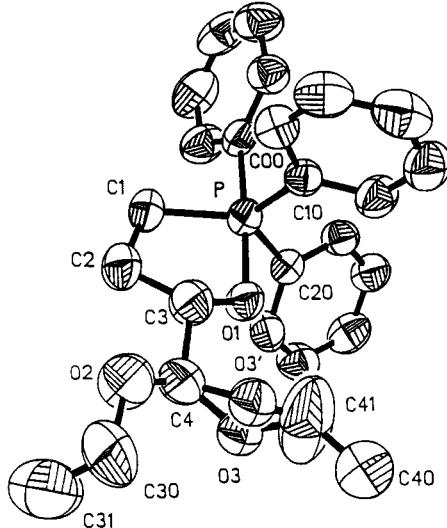
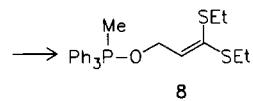
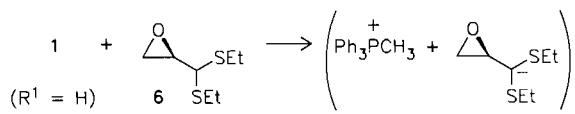


Abb. 1a. Röntgenstrukturbild des Oxaphospholans 5e; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: P—C<sub>00</sub> 193.2(3), P—C<sub>10</sub> 181.8(3), P—C<sub>20</sub> 183.3(3); C<sub>10</sub>—P—O<sub>1</sub> 89.1(1), C<sub>10</sub>—P—C<sub>00</sub> 96.6(2), C<sub>20</sub>—P—O<sub>1</sub> 85.8(1), C<sub>00</sub>—P—C<sub>1</sub> 90.5(2), C<sub>10</sub>—P—C<sub>1</sub> 114.8(2), C<sub>20</sub>—P—C<sub>00</sub> 91.6(2), C<sub>20</sub>—P—C<sub>1</sub> 128.2(2), C<sub>20</sub>—P—C<sub>10</sub> 116.3(2)

Von dem Oxaphospholan 5e konnten wir eine Röntgenstrukturanalyse anfertigen. Abb. 1a zeigt das Ergebnis.

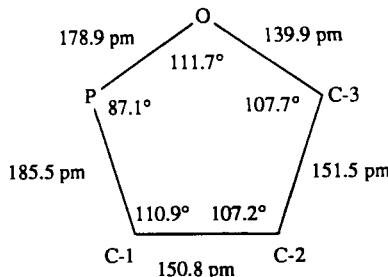


Abb. 1b. Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] und -längen [pm] des P<sup>V</sup>—O-Ringes von 5e

Die direkt an das P-Atom gebundenen Atome bilden eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide, in der der Sauerstoff und ein Phenylring in apikaler Position stehen und das ursprünglich ylidische C-Atom und die beiden anderen Phenylringe die äquatorialen Positionen besetzen. Abb. 1b gibt Auskunft über die Bindungslängen und -winkel von 5e<sup>[21]</sup>. Der C<sub>00</sub>—P—O-Winkel beträgt 174.3°; die Summe der äquatorialen Winkel 359.3°. Die P—O-Bindungslänge ist mit 178.9 pm kleiner als die in einem von uns vermessenen viergliedrigen Oxaphosphetan aus einem Ylid und einer Carbonylverbindung mit 183.5 pm<sup>[22]</sup>, jedoch größer als in einem Oxaphospholan mit vierbindigen Phosphor, wo sie nur 151.3 pm beträgt<sup>[23]</sup>. Der kleine C<sub>1</sub>—P—O-Winkel bedingt offensichtlich eine Verkürzung des P—O-Abstandes. Die Atome des Fünfringes liegen nicht in einer Ebene. Die P—C<sub>00</sub>-Bindungslänge des axial gebundenen Phenylringes ist um 6% ( $\approx$  10 ppm) länger als die der äquatorial gebundenen.

Tab. 2. 100-MHz-<sup>13</sup>C-, 400-MHz-<sup>1</sup>H- und 160-MHz-<sup>31</sup>P-NMR-Daten der Ring-P-, -C- und -H-Atome der Oxaphospholane 5a—g

<sup>31</sup> P— <sup>13</sup> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
<sup>13</sup> C	C-1 <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> 25.1, 28.9 <sup>a)</sup> d, J=93.1 Hz	29.9, 30.8 d, J=93.1 Hz	29.4, 30.3 d, J=93.1 Hz	29.4, 30.3 d, J=93.1 Hz	28.4, 29.4 d, J=93.1 Hz	28.2, 29.2 d, J=93.1 Hz	28.4, 29.3 d, J=93.1 Hz
	C-2 <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> 24.0, d,z <sup>2</sup> J=2.3 Hz	32.1	30.6, d,z <sup>2</sup> J=6.1 Hz	33.1	23.5	24.0	25.5
	C-3 <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> 58.8, 59.0 d, <sup>2</sup> J=6.9 Hz	64.6, 64.7 d, <sup>2</sup> J=6.1 Hz	70.0, 70.1 d, <sup>2</sup> J=4.6 Hz	71.4, 71.5 d, <sup>2</sup> J=6.1 Hz	70.3, 70.4 d, <sup>2</sup> J=4.5 Hz	69.5, 69.6 d, <sup>2</sup> J=4.5 Hz	67.1, 67.2 d, <sup>2</sup> J=6.2 Hz
<sup>1</sup> H	1-H <sup>2</sup> J = 11 Hz 2.2 - 2.3 t,t 2.6 - 2.7 m	2.6 - 2.7 m 2.1 - 2.2 m	2.1 - 2.3 m 2.6 - 2.7 m	2.3, 2.7 t,t, z,J=16.5 Hz	2.1 - 2.2 m 2.6 - 2.7 m	2.1 - 2.2 m 2.6 - 2.7 m	2.0 - 2.1 m 2.6 - 2.7 m
	2-H 1.6 - 1.7 m	1.2 - 1.3 m 1.7 - 1.8 m	1.2 - 1.3 m 1.6 - 1.8 m	1.5 - 1.6 m 2.0 - 2.1 m	2.0 - 2.1 m	1.8 - 2.0 m	1.5 - 1.8 m
	3-H <sup>3</sup> J = 11 Hz 3.3 - 3.4 t,t	3.2 - 3.3 m	3.0 - 3.1 m	4.2 - 4.3 m	3.5 - 3.6 m	3.5 - 3.6 m	3.1 - 3.2 m
<sup>31</sup> P	-53.6	-53.4	-53.4	-53.4	-53.0	-53.5	-53.5

<sup>a)</sup> 25-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

Die in Tab. 2 angeführten  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten, gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , korrelieren mit der Röntgenstrukturanalyse und beweisen, daß die Verbindungen auch in unpolaren Lösungsmitteln als Oxaphospholane vorliegen. Die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen von  $-53.4$  bis  $-57.4$  zeigen den fünfbindigen Phosphor an. Die große Kopplungskonstante  $^1J_{\text{P},\text{C}-1}$  von ca. 93 Hz ist charakteristisch für die äquatoriale Position, wie sie auch von Schmidbaur und Holl bei bicyclischen, rein aliphatisch substituierten Oxaphospholanan gefunden wurde<sup>[8]</sup>. Die P—O—C-3-Kopplung von 4–6 Hz sowie die P—O—3-H-Kopplung des Phosphors mit den an C-3 befindlichen H-Atomen von 11 Hz in **5a** sind weitere Belege für die Oxaphospholanstruktur. Für das Auftreten des Gleichgewichtes  $5 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 4$  konnte in Benzol kein Hinweis gefunden werden.

Eine deutliche Veränderung der Situation wird beobachtet, wenn man von Benzol zu polareren Lösungsmitteln wie Aceton oder DMSO wechselt. Protische Lösungsmittel wie Chloroform erwiesen sich in diesem Zusammenhang als ungeeignet. Oxaphospholanlösungen in  $\text{CDCl}_3$  zersetzen sich innerhalb kurzer Zeit unter intensiver Gelbfärbung der Lösung.

Von Oxaphospholan **5b** wurden in Abständen von 10 min bei  $50^\circ\text{C}$  in absol.  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$   $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Unmittelbar nach Lösen der Verbindung erscheint das erwartete Signal des fünfbindigen Phosphors bei  $\delta = -55.7$ . Gleichzeitig ist aber von Anfang an ein zweites Signal bei  $\delta = +30$  zu sehen, das mit fortschreitender Zeit auf Kosten des Hochfeldsignals immer intensiver wird, bis sich nach etwa 2.5 h ein Gleichgewicht eingestellt hat. Erhöhung der Konzentration des gelösten Oxaphospholans ergab eine Verkleinerung des Verhältnisses.

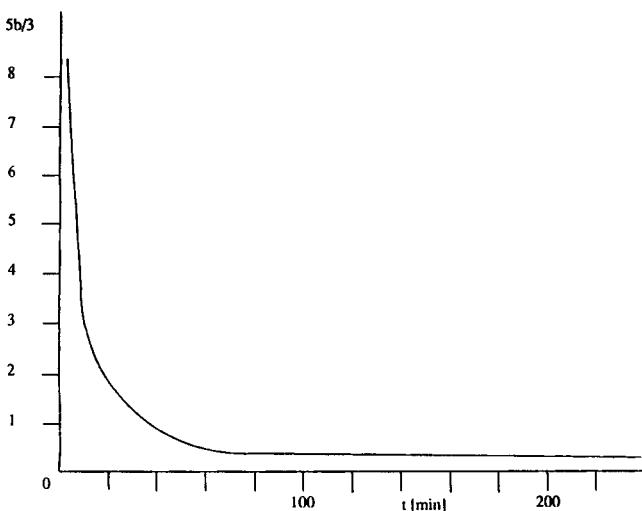


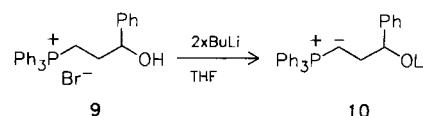
Abb. 2. Abhängigkeit des Molverhältnisses **5b**/Betain **3** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) von der Zeit (Gleichgewichtseinstellung)

Wir schreiben das Tieffeldsignal bei  $\delta = +30$  dem Betain **3** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) zu<sup>[24]</sup>. Das zum Vergleich gemessene Phosphoniumsalz **9** zeigt ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = +24.5$ , während das daraus mit 2 Mol  $n\text{BuLi}$  gebildete Ylid

Tab. 3. Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes  $5\mathbf{b} \rightleftharpoons 3\mathbf{b}$

Bedingungen	Konzentration		
	20 mg/2.5 ml	80 mg/2.5 ml	140 mg/2.5 ml
4.5 h/ $48^\circ\text{C}$ [ $\text{D}_6$ ]Aceton	6.24	1.44	1.07
19 h/ $48^\circ\text{C}$ [ $\text{D}_6$ ]Aceton	0.70	0.22	0.16

**10** bei  $\delta = +19.5$  absorbiert. Eine Ylidspezies **4** läßt sich auch in polaren Solventien nicht nachweisen.



Über die Verwendung von **5** als Synthesebaustein in der Naturstoffsynthese werden wir gesondert berichten.

C.R. dankt der *Konrad-Adenauer-Stiftung* und R.D. der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Unterstützung dieser Arbeiten, Dr. M. Bremer für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse sowie Dr. Th. Röder für die Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung von Oxaphospholanan in polaren Lösungsmitteln mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in nach Standardverfahren getrockneten Lösungsmitteln und unter  $\text{N}_2$  ausgeführt. —  $[\alpha]_D$ -Werte:  $20^\circ\text{C}$ , Digitalpolarimeter Polartronic E, Fa. Schmidt und Haensch. — MS: Varian MAT CH-4B mit EI-Ionisation. —  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: JNM-GX 400 FT, PS 100 und JNM-PMX 60, Fa. Jeol. Lösungsmittel war, wenn nicht anders angegeben,  $\text{C}_6\text{D}_6$ . — Elementaranalysen: Verbrennungsautomat Heraeus CHN-Rapid. — Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Epoxide **2e**<sup>[25]</sup>, **2f**<sup>[20]</sup> und **2g**<sup>[26]</sup> wurden nach Literaturmethoden synthetisiert, die Epoxide **2a**, **2b**, **2c** und **2d** sind käuflich.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 1,2- $\lambda^5$ -Oxaphospholane **5**:* Zu einer Lösung von Methylentriphenylphosphoran (**1**,  $\text{R}' = \text{H}$ ) in absol. THF wird ein leichter Überschuß an Epoxid **2** gegeben oder eingeleitet. Man röhrt bei der in Tab. 1 angegebenen Temperatur, bis eine Eintrübung und tiefe Rotfärbung der Lösung das Ende der Reaktion anzeigen ( $\approx 24$  h). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand unter Sieden in Hexan gelöst. Beim Abkühlen der Lösung ölen zunächst braungefärbte Verunreinigungen aus. Sobald das Oxaphospholan auszukristallisieren beginnt, dekantiert man rasch in einen frischen Kolben und läßt in der Kälte den Kristallisationsprozess beenden. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Schritte und anschließendes Trocknen im Hochvakuum erhält man die Oxaphospholane als farblose, kristalline Festkörper. Folgende Verbindungen wurden auf diese Weise hergestellt:

**2,2,2-Triphenyl-1,2- $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5a**):** Aus 19.7 g (71.4 mmol) **1** ( $\text{R}' = \text{H}$ ) und 6.60 g (150 mmol) Oxiran (**2a**) in 300 ml THF. Man läßt 24 h bei Raumtemp. röhren. Farbloses, flockiges Pulver, 17.2 g (75%), Schmp.  $116^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[11]</sup>  $116\text{--}117^\circ\text{C}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR (400

MHz):  $\delta = 6.98 - 7.06$  (m, 9H, CH aromat. *para* und *meta*), 7.45 (dd,  $J = 7.6/7.95$  Hz, 6H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (25 MHz):  $\delta = 127.15$  (d,  $J = 3.8$  Hz, C aromat. *para*), 128.45 (d,  $J = 24.4$  Hz, C aromat. *ortho*), 131.85 (d,  $J = 8.4$  Hz, C aromat. *meta*), 146.2 (d,  $J = 100.7$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 320 (4) [ $\text{M}^+$ ], 319 (10) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 262 (42) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 243 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 201 (32) [ $\text{OPPh}_2^+$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{OP}$  (320.4) Ber. C 78.66 H 6.61 Gef. C 78.35 H 6.52

( $\pm$ )-5-Methyl-2,2,2-triphenyl-1,2, $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5b**): Aus 11.6 g (42.5 mmol) **1** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) und 4.8 g (80.0 mmol) Propylenoxid (**2b**) in 150 ml THF. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Farbloses Pulver, 11.4 g (80%), Schmp. 123–124°C. —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 1.08$  (d,  $J = 5.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.98–7.06 (m, 9H, CH aromat. *para* und *meta*), 7.45 (dd,  $J = 7.6/11.0$  Hz, 6H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz):  $\delta = 32.4$  (s, C-4), 127.41 (d,  $J = 12.2$  Hz, C aromat. *para*), 127.70, 2. Signal unter Lösungsmittelsignal verborgen (d, C aromat. *ortho*), 131.88 (d,  $J = 9.1$  Hz, C aromat. *meta*), 146.40 (d,  $J = 99.1$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 334 (2) [ $\text{M}^+$ ], 319 (13.7) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 262 (26.7) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 257 (64.4) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 201 (29) [ $\text{OPPh}_2^+$ ], 77 (100) [ $\text{Ph}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{OP}$  (334.4) Ber. C 78.95 H 6.93 Gef. C 78.44 H 7.12

( $\pm$ )-5-Ethyl-2,2,2-triphenyl-1,2, $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5c**): Aus 7.50 g (27.2 mmol) **1** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) und 3.60 g (50.0 mmol) 2-Ethyloxiran (**2c**) in 150 ml THF. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Farbloses Pulver, 7.6 g (80%), Schmp. 129–130°C. —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 0.78$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.3–1.4 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44–1.53 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.98–7.07 (m, 9H, CH aromat. *para* und *meta*), 7.45 (dd,  $J = 7.9/11.6$  Hz, 4H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz):  $\delta = 10.0$  (s, C-5), 29.4 (s, C-4), 127.40 (d,  $J = 10.7$  Hz, C aromat. *para*), 127.76, 2. Signal unter Lösungsmittelsignal verborgen (d, C aromat. *ortho*), 131.90 (d,  $J = 9.2$  Hz, C aromat. *meta*), 146.49 (d,  $J = 99.1$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 347 (5) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 319 (40.6) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 271 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 262 (20) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 201 (32.3) [ $\text{OPPh}_2^+$ ].

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{OP}$  (348.2) Ber. C 79.27 H 7.24 Gef. C 79.63 H 7.12

( $\pm$ )-2,2,2,5-Tetraphenyl-1,2, $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5d**): Aus 17.0 g (61.6 mmol) **1** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) und 12.0 g (100 mmol) Styroloxid (**2d**) in 200 ml THF. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Farbloses Pulver, 19.54 g (80%), Schmp. 143°C (Lit.<sup>[3]</sup> 143–144°C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 6.98 - 7.06$  (m, 9H, CH aromat. *para* und *meta*), 7.11–7.26 (m, 5H, CH aromat.), 7.45–7.50 (m, 6H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz):  $\delta = 125.62$  (s, C aromat.), 126.56 (s, C aromat.), 127.52 (d,  $J = 12.2$  Hz, C aromat. *para*), 127.81, 2. Signal unter Lösungsmittelsignal verborgen (d, C aromat. *ortho*), 128.22 (C aromat.), 131.78 (d,  $J = 7.6$  Hz, C aromat. *meta*), 146.44 (d,  $J = 109.8$  Hz, C aromat. *ipso*), 146.81 (d,  $J = 6.2$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 395 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 319 (94.3) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 262 (100) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 201 (29.5) [ $\text{Ph}_2\text{PO}^+$ ].

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{OP}$  (396.2) Ber. C 81.78 H 6.36 Gef. C 81.71 H 6.35

( $\pm$ )-5-(Diethoxymethyl)-2,2,2-triphenyl-1,2, $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5e**): Eine Lösung von 6.20 g (42.5 mmol) Glycidaldehyd-diethyl-acetal (**2e**) und 11.60 g (42.0 mmol) **1** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) in 150 ml absol. THF wird 2 d bei 45°C gerührt. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man ein kristallines Pulver, 12.0 g (67%), Schmp. 94–95°C. —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 1.02$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.95–2.05 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.21–3.29 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.39–3.49 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.6–3.65 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.315 [d,  $J = 4.3$  Hz, 1H,  $\text{CHO}(\text{O})$ ], 6.99–7.07 (m, 9H, CH aromat. *para* und *meta*), 7.43–7.47 (dd,  $J = 11, 7.3$  Hz, 6H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz):  $\delta = 15.63$  (s, C-6), 15.74 (s, C-6'), 62.14 (s, C-5), 64.14 (s, C-5'), 105.49 (d,  $J = 6.1$  Hz, C-4), 127.45 (d,

$J = 10.7$  Hz, C aromat. *para*), C aromat. *ortho* unter Lösungsmittelsignal verborgen, 131.71 (d,  $J = 7.7$  Hz, C aromat. *meta*), 146.40 (d,  $J = 99.1$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 345 (5) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 319 (6) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$ ], 215 (45) [2,2-Diphenyloxaphosphiran-Kation], 201 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OP}^+$ ].

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$  (422.5) Ber. C 73.91 H 7.40 Gef. C 73.68 H 7.30

**Röntgenstrukturanalyse von **5e**:** Farbloser Einkristall (0.4 × 0.4 × 0.3 mm); Raumgruppe P-1;  $a = 903.8(6)$ ,  $b = 1040.7(7)$ ,  $c = 1261.7(7)$  pm;  $\alpha = 86.81(5)$ ,  $\beta = 84.41(5)$ ,  $\gamma = 83.76(5)$ ;  $V = 1173 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ; Dichte (ber.) = 1.20 g/cm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m/V); Mo-K $\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator;  $\omega$ -Scan mit 2.0–15°/min; Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, Winkelbereich  $4^\circ < 2\Theta < 56^\circ$ , 6449 Reflexe gemessen, asymmetrischer Datensatz 4643 Reflexe, davon 2692 mit  $F > 4\sigma(F)$  beobachtet. — Strukturauflösung mit direkten Methoden (SHELXS-86); anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Dabei wurden die Phenyl-, Ethyl- und alle übrigen Wasserstoffatome mit jeweils gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert.  $R = 0.075$ ,  $R_w = 0.045$ , 346 verfeinerte Parameter. — Für Sauerstoffatom 3 der Ethoxygruppe wurde eine Fehlordnung festgestellt. Die Besetzungsverteilung im Kristall für O3:O3' = 0.6:0.4.

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente, isotrope, thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **5e**

	x	y	z	U(eq)
P	466 (1)	7097 (1)	2348 (1)	52 (1)
O(1)	1698 (3)	5632 (2)	2372 (2)	57 (1)
O(2)	2750 (4)	3155 (3)	537 (2)	124 (2)
C(1)	857 (5)	7144 (4)	876 (3)	65 (2)
C(2)	1677 (5)	5884 (5)	508 (3)	71 (2)
C(3)	1660 (5)	4932 (4)	1461 (3)	74 (2)
C(4)	2871 (6)	3827 (5)	1410 (4)	83 (2)
O(3)	3426 (6)	3281 (4)	2310 (4)	68 (1)
O(3')	2421 (9)	2771 (7)	2236 (6)	71 (2)
C(40)	2834 (7)	1844 (5)	3833 (4)	131 (3)
C(41)	2580 (9)	2831 (6)	3085 (7)	195 (5)
C(00)	-693 (5)	8768 (3)	2268 (3)	55 (2)
C(01)	41 (5)	9831 (4)	1910 (3)	76 (2)
C(02)	-708 (6)	11055 (4)	1789 (3)	88 (2)
C(03)	-2226 (6)	11238 (5)	2018 (4)	92 (3)
C(04)	-2976 (5)	10217 (4)	2365 (3)	84 (2)
C(05)	-2218 (5)	8993 (4)	2500 (3)	66 (2)
C(10)	-1072 (4)	6182 (3)	2863 (3)	51 (2)
C(11)	-1217 (5)	5738 (3)	3923 (3)	67 (2)
C(12)	-2366 (5)	5019 (4)	4301 (3)	84 (2)
C(13)	-3370 (5)	4719 (4)	3633 (4)	88 (2)
C(14)	-3232 (5)	5137 (4)	2578 (4)	80 (2)
C(15)	-2106 (5)	5873 (3)	2206 (3)	62 (2)
C(20)	1589 (4)	7640 (3)	3338 (3)	49 (2)
C(21)	872 (4)	8272 (3)	4225 (3)	57 (2)
C(22)	1681 (5)	8647 (3)	4998 (3)	67 (2)
C(23)	3215 (5)	8454 (4)	4892 (3)	74 (2)
C(24)	3934 (5)	7854 (4)	4014 (3)	74 (2)
C(25)	3134 (5)	7429 (3)	3257 (3)	63 (2)
C(30)	3667 (11)	1973 (8)	364 (5)	205 (5)
C(31)	4739 (7)	2043 (7)	-355 (6)	189 (5)

(*R*)-5-(Dimethoxymethyl)-2,2,2-triphenyl-1,2, $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5f**): 5.10 g (18.5 mmol) **1** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) werden in 60 ml absol. THF gelöst und mit 2.20 g (18.6 mmol) (*R*)-2,3-Epoxy-1,1-dimethoxypropan (**2f**) versetzt. Man läßt 60 h bei 40°C röhren und erhitzt abschließend noch 2 h unter Rückfluß. Die Lösung ist dann orangefarben und klar. Nach Aufarbeitung erhält man **5f** als farbloses Pulver, 4.80 g (65%), Schmp. 89–90°C,  $[\alpha]_D = +97$ . ( $c = 1.0$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 3.07$  (s, 3H, OMe), 3.23 (s, 3H, OMe), 4.13 [d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\text{CHO}(\text{O})$ ], 6.98–7.06 (m, 9H, CH aromat. *meta* und *para*), 7.41–7.46 (m, 6H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz):  $\delta = 53.32$  (s, OMe), 55.84 (s, OMe), 107.86

(d,  $J = 6.1$  Hz, C-4), 127.47 (d,  $J = 12.2$  Hz, C aromat. *para*), C aromat. *ortho* unter Lösungsmittelsignal verborgen, 131.71 (d,  $J = 7.6$  Hz, C aromat. *meta*), 146.48 (d,  $J = 99.1$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 393 (2) [ $M^+ - H$ ], 319 (100) [ $M^+ - C_3H_7O_2$ ], 317 (90) [ $M^+ - Ph$ ], 201 (59) [ $Ph_2PO^+$ ].

$C_{24}H_{27}O_3P$  (394.5) Ber. C 73.07 H 6.90 Gef. C 73.15 H 6.96

5-(2-Oxiranyl)-2,2,2-triphenyl-1,2 $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5g**): 9.00 g (32.6 mmol) **1** ( $R^1 = H$ ) werden bei 0°C langsam zu 3.50 g (40 mmol) Butadienidepoxid (**2g**) getropft. Nach 30 min lässt man auf Raumtemp. erwärmen und röhrt noch 1 d. Nach Aufarbeiten erhält man **5g** als farbloses Pulver, 9.60 g (77%), Schmp. 126–127°C. —  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 2.26$ –2.28 (m, 1H,  $CH_2O$ ), 2.50–2.52 (m, 1H,  $CH_2O$ ), 2.63–2.65 (m, 1H, CHO), 6.98–7.06 (m, 9H, CH aromat. *para* und *meta*), 7.44 (dd,  $J = 10.1/18.0$  Hz, 6H, CH aromat. *ortho*). —  $^{13}C$ -NMR (100 MHz):  $\delta = 43.9$  (s, C-5), 55.6 (s, C-4), 127.51 (d,  $J = 12.2$  Hz, C aromat. *para*), 127.83, 2. Signal unter Lösungsmittelsignal verborgen (C aromat. *ortho*), 131.76 (d,  $J = 7.6$  Hz, C aromat. *meta*), 146.36 (d,  $J = 99.1$  Hz, C aromat. *ipso*). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 361 (10) [ $M^+ - H$ ], 319 (45) [ $M^+ - C_2H_3O$ ], 285 (100) [ $M^+ - Ph$ ], 262 (56) [ $PPh_3^+$ ], 201 (95) [ $Ph_2PO^+$ ].

$C_{23}H_{23}O_2P$  (362.4) Ber. C 76.23 H 6.40 Gef. C 75.84 H 6.32

2,2,2,2',2'-Hexaphenyl-5,5'-bi-1,2 $\lambda^5$ -oxaphospholan (**5h**): Man erhält aus 15.20 g (55.4 mmol) **1** ( $R^1 = H$ ) und 2.60 g (27.7 mmol) Butadienidepoxid (**2g**) nach 24stdg. Röhren bei Raumtemp. in 200 ml THF und nach Aufarbeiten **5h** als farbloses Pulver. 10.60 g (60%), Schmp. 215°C (Zers.). —  $^1H$ -NMR (60 MHz):  $\delta = 1.2$ –2.9 (m, 8H,  $PC_2H_2$ ,  $CH_2$ ), 2.95–3.35 (m, 2H, CHO), 6.9–7.7 (m, 30H, CH aromat.). —  $^{31}P$ -NMR (40 MHz):  $\delta = -57.4$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 561 (80) [ $M^+ - Ph$ ], 319 (100) [ $C_{21}H_{20}OP^+$ ], 262 (50) [ $PPh_3^+$ ], 242 (40) [ $M^{2+} - 2 Ph$ ].

$C_{42}H_{40}O_2P_2$  (638.8) Ber. C 78.97 H 6.31 Gef. C 78.68 H 6.19

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 3487-44-3 / **2a:** 75-21-8 / **2b:** 16033-71-9 / **2c:** 55555-96-9 / **2d:** 67253-49-0 / **2e:** 101226-12-4 / **2f:** 136810-37-2 / **2g:** 1464-53-5 / **3b:** 137003-81-7 / **5a:** 14580-93-9 / **5b:** 137003-75-9 / **5c:** 137003-76-0 / **5d:** 22751-95-7 / **5e:** 137003-77-1 / **5f:** 137003-78-2 / **5g:** 137003-79-3 / **5h:** 137003-80-6 / **6:** 136810-35-0 / **8:** 137028-54-7 / **9:** 137003-82-8 / **10:** 137003-83-9

- [<sup>1</sup>] 49. Mitteilung: H. J. Bestmann, W. Schaper, D. Ruppert, R. Zimmermann, H. Burzlaff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2761–2772.
- [<sup>2</sup>] H. J. Bestmann, Th. Denzel, R. Kunstrmann, J. Lengyel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2895–2898.
- [<sup>3</sup>] J. Wulff, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1841–1847.
- [<sup>4</sup>] H. Schmidbaur, P. Holl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3151–3158.
- [<sup>5</sup>] M. Le Corre, A. Turcant, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1277–1280.
- [<sup>6</sup>] M. Le Corre, A. Turcant, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 789–792.
- [<sup>7</sup>] M. Le Corre, A. Hercouet, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2855–2860.
- [<sup>8</sup>] H. Schmidbaur, P. Holl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 501–509.
- [<sup>9</sup>] W. G. Salmond, M. A. Barta, J. L. Havens, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 790–792.
- [<sup>10</sup>] E. J. Enholm, H. Satici, G. Prasad, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 324–329.
- [<sup>11</sup>] A. R. Hands, A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1099–1100.
- [<sup>12</sup>] A. R. Hands, A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 2448–2452.
- [<sup>13</sup>] E. E. Schweizer, W. S. Creasy, J. G. Lehr, M. E. Jenkins, D. L. Dalrymple, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 601–605.
- [<sup>14</sup>] E. E. Schweizer, W. S. Creasy, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2244–2249.
- [<sup>15</sup>] F. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 70–78.
- [<sup>16</sup>] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 99–127; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 77.
- [<sup>17</sup>] S. Trippett, *Phosphorus Sulfur* **1976**, *1*, 89.
- [<sup>18</sup>] W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **1978**, *73*, 1–48.
- [<sup>19</sup>] R. R. Holmes, *ACS Monogr.* **1980**, *175*, Kap. 3.
- [<sup>20</sup>] H. J. Bestmann, B. Pecher, C. Riemer, *Synthesis* **1991**, *9*, 731–734.
- [<sup>21</sup>] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-555595, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [<sup>22</sup>] H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme, H. Burzlaff, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 945–946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 876.
- [<sup>23</sup>] K. H. Pilgrim, L. H. Gale, G. E. Pollard, *Z. Naturforsch., Teil B* **1983**, *38*, 1122–1129.
- [<sup>24</sup>] I. Kwamoto, T. Hata, Y. Kishida, C. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2417–2420. Die Autoren geben für die Betainform einer Verbindung, die in geschlossener Form ein Oxaphospholen ergeben sollte, eine chemische Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von  $\delta = +6.8$  an.
- [<sup>25</sup>] J. R. Durrwachter, D. G. Drueckhammer, K. Nozaki, H. M. Sweers, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7817–7818.
- [<sup>26</sup>] P. W. Feit, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 116–127.

[309/91]