

This article was downloaded by:

On: 29 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>

### REAKTIONEN VON PHOSPHOR(III)- TRIMETHYLSIYLESTERN UND ESTERAMIDEN MIT ORTHOCHINONEN; SYNTHESE NEUER 2-TRIMETHYLSILOXYPHENYL-PHOSPHOR- UND PHOSPHINSÄREESTER BZW. -ESTERAMIDE

Michael Well<sup>a</sup>; Axel Fischer<sup>a</sup>; Peter G. Jones<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Well, Michael , Fischer, Axel , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1992) 'REAKTIONEN VON PHOSPHOR(III)- TRIMETHYLSIYLESTERN UND ESTERAMIDEN MIT ORTHOCHINONEN; SYNTHESE NEUER 2-TRIMETHYLSILOXYPHENYL-PHOSPHOR- UND PHOSPHINSÄREESTER BZW. -ESTERAMIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 71: 1, 143 — 156

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208034505

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034505>

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.

## REAKTIONEN VON PHOSPHOR(III)- TRIMETHYLSIYLESTERN UND ESTERAMIDEN MIT ORTHOCHINONEN; SYNTHESE NEUER 2- TRIMETHYLSILOXYPHENYL-PHOSPHOR- UND PHOSPHINSÄUREESTER BZW. -ESTERAMIDE

MICHAEL WELL, AXEL FISCHER, PETER G. JONES und  
REINHARD SCHMUTZLER\*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig, Deutschland*

(Received May 12, 1992)

The reaction of  $R_2\text{POSiMe}_3$  [ $R = \text{Me, Ph, Me}_2\text{N, O}^i\text{Pr}$ ] with 3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone led to the 2-trimethylsiloxyphenyl phosphoric derivatives **1–4**. In the case of the trimethylsilylphosphites  $(\text{RO})_2\text{POSiMe}_3$  [ $R = \text{Me, Et, Ph}$ ], the benzo-1,3,2-dioxaphospholines **5–7** were formed by elimination of the corresponding silylethers  $\text{ROSiMe}_3$ . The reaction of  $R_2\text{POSiMe}_3$  [ $R = \text{Me, Me}_2\text{N, OMe, O}^i\text{Pr, OPh}$ ] with tetrachloro-o-benzoquinone produced the 2-trimethylsiloxyphenyl-phosphoric acid esters and esteramides **8–12**. The same type of reaction was established between  $R_2\text{POSiMe}_3$  [ $R = \text{Me, Et}_2\text{N, OMe, O}^i\text{Pr, OPh}$ ] with 9,10-phenanthrenequinone which produced compounds **13–17**. The structure of compound **16** was confirmed by a single crystal X-ray analysis. The reaction of the phosphine oxides  $R_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  [ $R = \text{Me, Ph}$ ] with 3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone was found to furnish the catechol phosphinic acid esters **18** and **19**. The diorganophosphites  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  [ $R = \text{Me, O}^i\text{Pr, Ph}$ ] reacted with tetrachloro-o-benzoquinone in the same fashion to give the catechol phosphoric acid esters, **20–22**.

**Key words:** Ortho-quinones; NMR-investigations; trimethylsilyl group; X-ray structure.

### EINLEITUNG

Die Reaktionen von  $\lambda^3\text{-P}$ -Verbindungen mit 1,2-Diketonen werden auch als 1,4-Cycloadditionen bezeichnet.<sup>1</sup> Enthalten diese  $\lambda^3\text{-P}$ -Phosphor-Verbindungen jedoch eine oder mehrere Trimethylsiloxy-Gruppen, so erhält man in der Regel  $\lambda^4\text{-P}$ -Phosphor-Verbindungen unter Bildung der Phosphoryl-Gruppierung und Wanderung der Trimethylsilyl-Gruppe zum Carbonyl-Sauerstoff. Dieses Reaktionsprinzip wurde in einer Vielzahl von Untersuchungen zur Synthese von  $\alpha$ -Trimethylsiloxy- $\lambda^4\text{-P}$ -Phosphor-Verbindungen genutzt.<sup>2–4</sup>

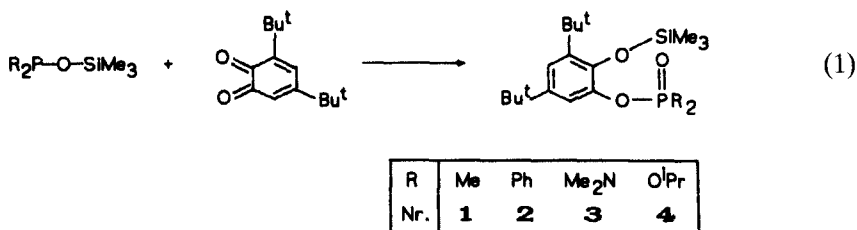
Über die Addition von Trimethylsilylestern mit  $\lambda^3\text{-P}$ -Phosphor an Chinone ist in der Literatur bisher wenig berichtet worden. In einigen Beispielen wurden Additionen an para-Chinone untersucht.<sup>5,6</sup> Die Umsetzung mit einem ortho-Chinon wurde am 1,2-Naphthochinon beschrieben.<sup>7</sup> In all diesen Fällen wurde das oben beschriebene Reaktionsprinzip bestätigt.

Im folgenden soll über die Umsetzung von ortho-Chinonen mit unterschiedlich substituierten trimethylsilylierten P(III)-Verbindungen  $R_2\text{POSiMe}_3$  berichtet werden. Als Substituenten wurden Methyl-, Phenyl-, Alkoxy-, Phenoxy- und Dialkylamino-Gruppen gewählt. Als ortho-Chinone wurden Tetrachlor-o-benzochi-

non (Tob), 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon (Dttb) und 9,10-Phenanthrenchinon (Pac) eingesetzt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Umsetzung von  $R_2\text{POSiMe}_3$  [ $R = \text{Me, Ph, Me}_2\text{N, O}^i\text{Pr}$ ] mit Dttb lieferte in guten Ausbeuten die entsprechenden trimethylsilylierten  $\lambda^4$ -Phosphorylverbindungen 1–4 (Gleichung (1)):



Der Verlauf der Umsetzung mit Dttb konnte anhand der Entfärbung der Reaktionslösungen nach jeder Zugabe des Chinons beobachtet werden. Die Verbindungen 1–3 stellen Feststoffe dar, 4 dagegen ein destillierbares viskoses Öl. Die Verbindungen 1–4 wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.

TABELLE I

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der Additionsprodukte an Dttb, 1–7.

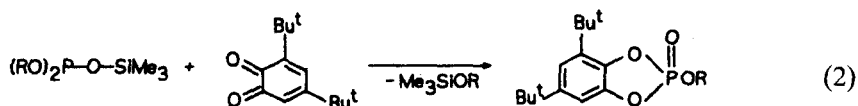
Nr.	$^{31}\text{P}$ δ	$^1\text{H}$ δ
1	51.10	0.28 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.23 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.38 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 1.65 [d, $\text{Me}_2\text{P}$ , $^2\text{J(Ph)} = 13.9 \text{ Hz}$ ]; 6.77 [m, Ph]
2	29.34	0.01 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.12 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.26 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 7.12–7.45 [m, $\text{Ph}_2\text{P}$ , Ph]
3	13.19	0.36 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.25 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.37 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 2.69 [d, $\text{OMe}_2\text{N}_2\text{P}$ , $^3\text{J(Ph)} = 9.50 \text{ Hz}$ ]; 6.80 [m, Ph]
4	-7.22	0.33 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.25 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.29 [m, Me]; 1.33 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 4.71 [m, $\text{CH}$ ]; 7.38 [m, Ph]
5	14.03	1.27 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.37 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 3.89 [d, $\text{MeOP}$ , $^3\text{J(Ph)} = 12.3 \text{ Hz}$ ]; 6.98 [m, Ph]
6	13.10	1.27 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.31 [m, Me]; 1.36 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 4.27 [m, $\text{CH}_2\text{OP}$ ]; 6.98 [m, Ph]
7	7.54	1.53 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$ ]; 1.61 [s, $\text{Me}_3\text{C(B)}$ ]; 6.78–7.49 [m, $\text{PhOP}$ , Ph]

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1–4** zeigen zwei deutlich unterscheidbare tert-Butyl-Gruppen am aromatischen Ring. Diese beiden Gruppen können jedoch nicht exakt zugeordnet werden. Die Resonanzen der zwei aromatischen Protonen werden durch Kopplung zum Phosphoratom in Multipletts aufgespalten, deren Multiplizität nicht ermittelt werden konnte. Die Resonanzen der Methylgruppen am Phosphoratom in **1** erscheinen als Dublett mit  $^2J(\text{PH}) = 13.9$  Hz (Tabelle I). Ebenso wird für die Resonanz der Dimethylamino-Gruppe in **3** ein Dublett mit  $^3J(\text{PH}) = 9.5$  Hz beobachtet. Die iso-Propyl-Gruppen in **4** sind auf Grund sterischer Ursachen inäquivalent, so daß die Resonanzen in ein kompliziertes Multiplett aufgespalten werden, dessen Multiplizität nicht ermittelt werden konnte.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1–4** liegen im für Phosphorylverbindungen typischen Bereich.<sup>8</sup> Die  $\delta(\text{P})$ -Werte variieren von 51.10 ppm für **1** bis zu  $-7.22$  ppm für **4** (Tabelle I).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **1–4** zeigen sechs unterschiedliche aromatische Kohlenstoffatome, entsprechend dem unsymmetrischen Substitutionsmuster am aromatischen Ring (Tabelle III). Diese Resonanzen variieren nicht sehr stark in Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphoratom. Die Resonanzsignale der tert-Butyl-Gruppen sind unterschiedlich und erscheinen jeweils als Singulett. Die Resonanzen der Substituenten am Phosphoratom und die  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten liegen im für phenoxy-substituierte Phosphorylverbindungen üblichen Bereich.<sup>9</sup>

Einen überraschenden Verlauf nahmen die Umsetzungen der Trimethylsilylphosphite  $(\text{RO})_2\text{P}-\text{OSiMe}_3$  [ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ] mit Dttb. Es wurden nicht trimethylsilylierte  $\lambda^4$ -Phosphorylverbindungen, entsprechend Gleichung (1), sondern Benzo-1,3,2-dioxaphospholine gebildet (Gleichung (2)).



R	Me	Et	Ph
Nr.	5	6	7

Die Benzo-1,3,2-dioxaphospholine bilden sich im Fall von **5** und **6** bei  $0^\circ\text{C}$  durch intramolekulare Abspaltung der entsprechenden Silylether  $\text{MeOSiMe}_3$  bzw.  $\text{EtOSiMe}_3$  und Cyclisierung zum fünfgliedrigen Heterocyclus. Die Phenoxy-Verbindung **7** bildet sich dagegen bei Raumtemperatur. Die Bildung von **4**, anstatt der Abspaltung von  $^i\text{PrOSiMe}_3$  entsprechend der Bildung von **5–7**, kann auf sterische Ursachen zurückgeführt werden. **4** spaltet auch bei der Destillation den Silylether nicht ab.

Die intramolekulare Abspaltung von Silylethern wurde bisher nur bei erhöhten Temperaturen beobachtet. Auch hier wurde jeweils ein phosphorhaltiges Ringsystem gebildet.<sup>10–13</sup>

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5–7** entsprechen der Erwartung für das Benzo-1,3,2-dioxaphospholin-System (Tabelle I). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **5–7** zeigen auch hier sechs unterschiedliche aromatische Kohlenstoffatome. Im Fall von **5** und **6** hat die Alkoxy-Gruppe keinen großen Einfluß auf die Lage der

TABELLE II

<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten der Additionsprodukte an Dttb, 1–7.

Nr.	<sup>13</sup> C δ
1	0.55 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 17.20 [d, Me <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J(PC) = 95.67 Hz]; 30.50 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.30 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 34.37 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.11 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 115.60 [s, C <sup>6</sup> ]; 116.94 [s, C <sup>4</sup> ]; 139.53 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 11.57 Hz]; 141.40 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 4.40 Hz]; 145.49 [s, C <sup>3</sup> ]; 146.33 [s, C <sup>5</sup> ]
2	0.48 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 30.58 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.15 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 34.35 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.28 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 115.78–147.36 [m, Ph <sub>2</sub> P, Ph]
3	0.52 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 30.04 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.43 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 34.39 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.13 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 37.11 [d, Me <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J(PC) = 5.18 Hz]; 114.63 [s, C <sup>6</sup> ]; 115.8 [s, C <sup>4</sup> ]; 139.37 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 11.58 Hz]; 141.04 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 4.37 Hz]; 145.60 [s, C <sup>3</sup> ]; 146.28 [s, C <sup>5</sup> ].
4	1.50 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 23.51 [d, Me(A), J(PC) = 11.84 Hz]; 23.67 [d, Me(B), <sup>3</sup> J(PC) = 11.75 Hz]; 29.91 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.43 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 34.45 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.15 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 73.05 [d, CH, <sup>2</sup> J(PC) = 5.72 Hz]; 114.81 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 1.85 Hz]; 119.12 [s, C <sup>4</sup> ]; 140.48 [s, C <sup>3</sup> ]; 141.44 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 6.24 Hz]; 141.91 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 8.47 Hz]; 142.42 [s, C <sup>5</sup> ]
5	29.36 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.41 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 34.46 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.01 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 56.06 [d, MeOP, <sup>2</sup> J(PC) = 6.81 Hz]; 107.71 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 13.09 Hz]; 117.72 [s, C <sup>4</sup> ]; 135.03 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 10.51 Hz]; 140.14 [s, C <sup>3</sup> ]; 144.39 [d, C <sup>2</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 3.55 Hz]; 144.88 [s, C <sup>5</sup> ]
6	16.12 [d, Me, J(PC) = 6.17 Hz]; 29.44 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.45 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 34.49 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.03 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 66.48 [d, CH <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J(PC) = 6.82 Hz]; 107.73 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 13.06 Hz]; 117.65 [s, C <sup>4</sup> ]; 135.00 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 10.58 Hz]; 140.10 [s, C <sup>3</sup> ]; 144.42 [d, C <sup>2</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 3.50 Hz]; 146.77 [s, C <sup>5</sup> ]
7	29.96 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 31.86 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 33.97 [s, Me <sub>3</sub> C(A)]; 35.32 [s, Me <sub>3</sub> C(B)]; 108.34–148.29 [m, PhOP, Ph]

Resonanzen. Für 7 konnten die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome nicht zugeordnet werden (Tabelle II).

Die Umsetzung von R<sub>2</sub>POSiMe<sub>3</sub> [R = Me, Me<sub>2</sub>N, OMe, O<sup>i</sup>Pr, OPh] mit Tob lieferte die trimethylsilylierten λ<sup>4</sup>-Phosphorylverbindungen 8–12 (Gleichung (3)).

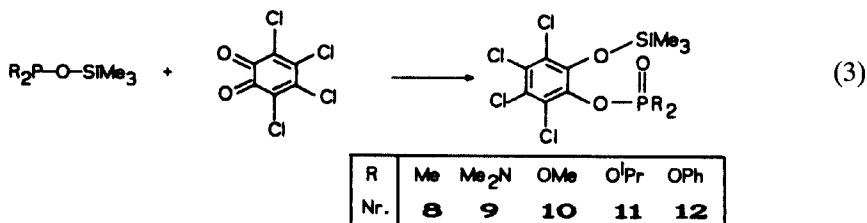


TABELLE III

<sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten der Additionsprodukte an Tob, 8–12.

Nr.	<sup>31</sup> P δ(P)	<sup>1</sup> H δ(H)
8	54.20	0.28 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 1.73 [d, Me <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J(PH) = 14.0 Hz]
9	16.50	0.31 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 2.73 [d, (Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P, <sup>3</sup> J(PH) = 10.8 Hz]
10	-2.93	0.08 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 3.88 [d, (MeO) <sub>2</sub> P, <sup>3</sup> J(PH) = 11.53 Hz]
11	-7.26	0.12 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 1.25 [d, Me(A), <sup>3</sup> J(HH) = 6.21 Hz]; 1.27 [d, Me(B), <sup>3</sup> J(HH) = 6.14 Hz]; 4.75 [m, HC]
12	-17.18	0.28 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 7.12–7.29 [m, (PhO) <sub>2</sub> P]

TABELLE IV

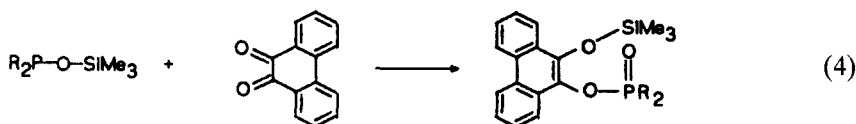
<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten der Additionsprodukte an Tob, 8–12.

Nr.	<sup>13</sup> C δ
8	0.82 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 17.41 [d, Me <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J(PC) = 91.71 Hz]; 126.03 [d, C <sup>5</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.05 Hz]; 126.35 [s, C <sup>4</sup> ]; 127.05 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.31 Hz]; 129.46 [d, C <sup>3</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.07 Hz]; 139.95 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 7.57 Hz]; 145.34 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.47]
9	0.84 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 36.89 [d, (Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J(PC) = 4.34 Hz]; 125.47 [d, C <sup>5</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.14]; 125.56 [s, C <sup>4</sup> ]; 126.58 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.74 Hz]; 128.63 [d, C <sup>3</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.15]; 140.80 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 7.52 Hz]; 145.44 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.51 Hz]
10	0.49 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 55.30 [d, (MeO) <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J(PC) = 5.81 Hz]; 125.84 [d, C <sup>5</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.19 Hz]; 126.00 [s, C <sup>4</sup> ]; 126.35 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.84 Hz]; 129.74 [d, C <sup>3</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.36 Hz]; 139.76 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 7.68 Hz]; 144.93 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.57 Hz]
11	0.43 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 23.34 [d, Me(A), <sup>3</sup> J(PC) = 10.56 Hz]; 23.40 [d, Me(B), <sup>3</sup> J(PC) = 9.03 Hz]; 73.84 [d, CH, <sup>2</sup> J(PC) = 5.95 Hz]; 125.23 [d, C <sup>5</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.08 Hz]; 125.81 [s, C <sup>4</sup> ]; 126.54 [d, C <sup>6</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 4.12 Hz]; 129.18 [d, C <sup>3</sup> , <sup>4</sup> J(PC) = 2.12 Hz]; 139.77 [d, C <sup>1</sup> , <sup>2</sup> J(PC) = 7.91 Hz]; 145.06 [d, C <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(PC) = 3.48 Hz]
12	0.79 [s, Me <sub>3</sub> Si]; 125.80–148.37 [m, (PhO) <sub>2</sub> P, Ph]

Auf Grund des im Vergleich zu Dttb höheren Redoxpotentials von Tob,<sup>14</sup> und der damit erhöhte Reaktivität des Tob waren für die Darstellung von **8–12** mildere Reaktionsbedingungen erforderlich. Intramolekulare Abspaltung von Silylethern wurde nicht beobachtet. Die Verbindungen **8–10** wurden <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. Die Verbindungen **11** und **12** stellen gefärbte Öle dar, die aus den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Destillation im Hochvakuum führte zur Bildung von Zersetzungsprodukten ungeklärter Struktur, so daß eine Reindarstellung nicht gelang. Die Identität von **11** und **12** konnte jedoch durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **8–12** zeigen für die Trimethylsilyl-Gruppe das erwartete Singulett. Die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Methyl-Gruppen in **8–10** werden durch Kopplung mit <sup>31</sup>P in Dubletts aufgespalten (Tabelle III). Die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der zwei Methylgruppen der iso-Propyl-Gruppen in **11** sind nicht äquivalent und werden durch Kopplung mit dem Methin-Proton in Dubletts aufgespalten. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten liegen im für tetrakoordinierten Phosphor üblichen Bereich.<sup>8</sup>

Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten für **8–11** zeigen jeweils sechs unterschiedliche aromatische Kohlenstoffatome an. Die Zuordnung der Resonanzsignale gelang durch Vergleich der Kopplungskonstanten und auf Grund von Vergleichsdaten.<sup>15</sup> Die Nichtäquivalenz der iso-Propyl-Gruppen in **11** zeigte sich durch die Beobachtung je eines Dubletts für die Methyl-Gruppen mit der Kopplungskonstante <sup>3</sup>J(PC), hervorgerufen durch Kopplung zu <sup>31</sup>P. Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome in **12** konnten nicht zugeordnet werden (Tabelle IV).

Die Reaktion der Trimethylsiloxy-Phosphor(III)-Verbindungen R<sub>2</sub>POSiMe<sub>3</sub> [R = Me, NEt<sub>2</sub>, OMe, O<sup>i</sup>Pr, OPh] mit Pac nach Gleichung (4) ergab die erwarteten Produkte **13–17**.



R	Me	Et <sub>2</sub> N	OMe	O <sup>i</sup> Pr	OPh
Nr.	13	14	15	16	17

Auf Grund des im Vergleich zu Tob and Dttb niedrigeren Redoxpotentials von Pac<sup>16</sup> waren für die Umsetzungen nach Gleichung (4) längere Reaktionszeiten erforderlich. Der Verlauf der Reaktion konnte infolge Schwarzfärbung der Reaktionsmischung nicht beobachtet werden. Die Ausbeuten an **13–17** waren auch geringer als im Fall der Addukte **1–4** und **8–12**, was auf das niedrigere Oxidationspotential von Pac zurückgeführt werden kann. Alle Produkte sind Feststoffe, die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden. **16** wurde zusätzlich einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **13–17** zeigen die für die Produkte **1–4** und **8–12** beschriebenen Tendenzen (Tabelle V).

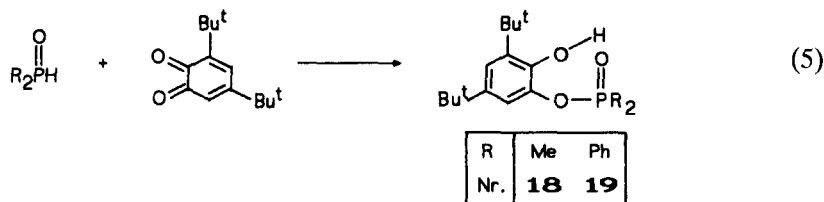
TABELLE V  
 $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der Additionsprodukte  
 an Phen, 13–17.

Nr.	$^{31}\text{P}$ $\delta(\text{P})$	$^1\text{H}$ $\delta(\text{H})$
13	55.55	0.42 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.81 [d, $\text{Me}_2\text{P}$ , $^2J(\text{PH}) = 13.8$ ; 7.69–8.70 [m, Ph]
14	16.22	0.28 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.00 [t, Me, $^3J(\text{HH}) = 7.26$ Hz]; 3.19 [ddquat, $\text{NCH}_2$ , $^3J(\text{HH}) = 7.26$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 4.19$ Hz]; 7.55–8.60 [m, Ph]
15	-1.83	0.36 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 3.87 [d, $(\text{MeO})_2\text{P}$ , $^3J(\text{PH}) = 11.44$ Hz]; 7.35–8.24 [m, Ph]
16	-5.93	0.36 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 1.17 [d, Me(A), $^3J(\text{HH}) = 6.17$ Hz]; 1.34 [d, Me(B), $^3J(\text{HH}) = 6.10$ Hz]; 4.74 [m, CH]; 7.52–8.65 [m, Ph]
17	-15.92	0.34 [s, $\text{Me}_3\text{Si}$ ]; 7.03–8.68 [m, $(\text{PhO})_2\text{P}$ , Ph]

### RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 16

Die Struktur von Verbindung 16 wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1). Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich (Tabelle VII). Die sperrigen Gruppen am Phosphor und Silicium streben eine möglichst große Entfernung voneinander an, indem sie auf entgegengesetzte Seiten der Aromatenebene weggedreht sind.

Die Umsetzung der sekundären Phosphinoxide  $\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$  [R = Me, Ph] mit Dttb lieferte nach Gleichung (5) die 2-Hydroxyphenyl-phosphinsäureester 18 und 19.



Die Phosphinsäureester 18 und 19 entsprechen den trimethylsilylierten Derivaten 1 und 2. Für ihre Darstellung sind erwartungsgemäß drastischere Reaktionsbedingungen als für 1 und 2 erforderlich. Ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten entsprechen einander. 18 und 19 wurden bereits früher durch Chlorwasserstoffabspaltung mittels Base aus dem jeweiligen Phosphinsäurechlorid und 3,5-Di-tert-butyl-brenzcatechin dargestellt.<sup>17</sup> Die Ausbeuten waren jedoch geringer und die Reaktionszeiten viel länger. Die Reaktion der Phosphorigsäurediester  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$  [R = Me,  $^i\text{Pr}$ , Ph] mit Tob führte in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 2-Hydroxyphenyl-Phosphorsäureestern 20–22 (Gleichung (6)).



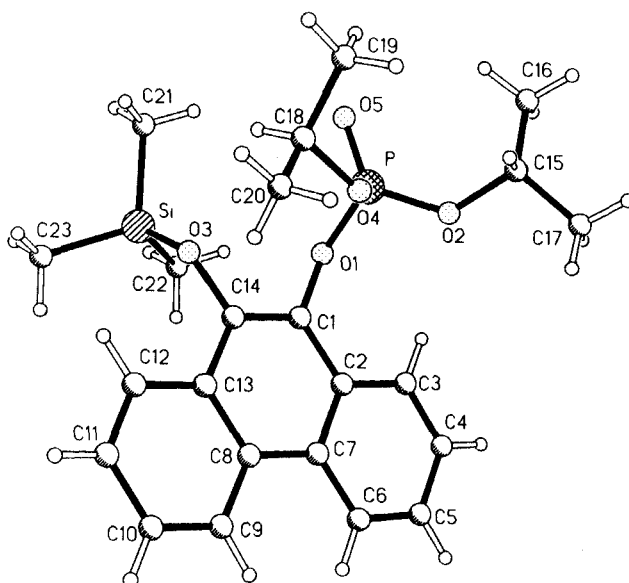
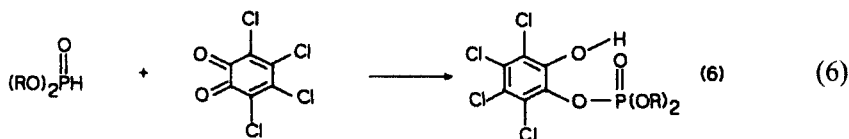


ABBILDUNG 1 Das Molekül von Verbindung **16** im Kristall. Radien sind willkürlich.



R	Me	<sup>i</sup> Pr	Ph
Nr.	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>

Die Darstellung erforderte im Vergleich zu der der trimethylsilylierten Derivate **10–12** erwartungsgemäß erhöhte Temperaturen. Die Verbindungen **20–22** stellen farblose Feststoffe dar, die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden. Im Gegensatz zu den trimethylsilylierten Derivaten **11** und **12** konnten **21** und **22** wegen ihrer höheren Schmelzpunkte, hervorgerufen durch die Hydroxy-Gruppe, als Reinsubstanz isoliert werden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **20–22** ähneln denen ihrer trimethylsilylierten Derivate **10–12**.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>18</sup> getrocknet. - NMR: Bruker AC-200 (<sup>1</sup>H: 200 MHz, <sup>31</sup>P: 81 MHz, <sup>13</sup>C: 50 MHz). Als Standard dienten CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, intern), 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P, extern). Als Lösungsmittel wurde CDCl<sub>3</sub> verwendet. Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. - Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung Massenspektrometrie der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%)

angegeben. - Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen) sowie Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert:  $\text{Me}_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>19</sup>  $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>20</sup>  $(\text{MeO})_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>21</sup>  $(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>21</sup>  $(\text{PrO})_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>22</sup>  $(\text{PhO})_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>22</sup>  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>24</sup>  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{POSiMe}_3$ ,<sup>25</sup>  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ ,<sup>26</sup>  $(\text{PrO})_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ ,<sup>26</sup>  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ .<sup>27</sup>

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von trimethylsilylierten Phosphor(III)-Verbindungen mit 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon (Dttb).* Es wurde eine Lösung der Phosphorverbindung in Dichlormethan vorgelegt, dann wurde eine Lösung von Dttb im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand umkristallisiert bzw. destilliert.

NMR-Daten in Tabellen I und II.

*Dimethylphosphinsäure-2-trimethylsiloxy-3,5-di-tert-butylphenylester 1.*  $\text{Me}_2\text{POSiMe}_3$  (6.0 g, 40 mmol), 8.81 g (40 mmol) Dttb bei 0°C innerhalb von 45 min zugetropft, kristallisiert aus Pentan.

Ausbeute: 11.25 g (78%); Schmp.: 98°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 370 (40)  $[\text{M}]^+$ , 355 (100)  $[\text{M-Me}]^+$ , 298 (19)  $[\text{M-Me}_3\text{Si+H}]^+$ , 77 (10)  $[\text{Me}_2\text{PO}]^+$ , 73 (16)  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{PSi}$  (370.52)

Ber. C 61.58 H 9.52 P 8.35

Gef. C 61.53 H 9.34 P 8.22

*Diphenylphosphinsäure-2-trimethylsiloxy-3,5-di-tert-butylphenylester 2.*  $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$  (3.30 g, 12 mmol), 2.64 g (12 mmol) Dttb bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zugetropft, kristallisiert aus Petrolether (60/70).

Ausbeute: 3.75 g (63%); Schmp.: 150°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 494 (78)  $[\text{M}]^+$ , 479 (100)  $[\text{M-Me}]^+$ , 437 (11)  $[\text{M-Me}_3\text{C}]^+$ , 201 (25)  $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$ , 73 (3)  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{PSi}$  (494.65)

Ber. C 70.41 H 7.94

Gef. C 71.19 H 8.41

*Phosphorsäure-bis-dimethylamino-2-trimethylsiloxy-3,5-di-tert-butylphenylester 3.*  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POSiMe}_3$  (3.35 g, 16 mmol), 3.52 g (16 mmol) Dttb bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zugetropft, kristallisiert aus Petrolether (30/40).

Ausbeute: 4.86 g (71%); Schmp.: 120°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 428 (<2)  $[\text{M}]^+$ , 413 (37)  $[\text{M-Me}]^+$ , 384 (94)  $[\text{M-Me}_2\text{N}]^+$ , 296 (100)  $[\text{M-Me}_2\text{N-Me}_3\text{Si-Me}]^+$ , 135 (24)  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PO}]^+$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_3\text{PSi}$  (428.58)

Ber. C 58.84 H 9.64 N 6.53

Gef. C 58.88 H 9.61 N 6.37

*Phosphorsäure-diisopropyl-2-trimethylsiloxy-3,5-di-tert-butylphenylester 4.*  $(\text{PrO})_2\text{POSiMe}_3$  (2.40 g, 10 mmol), 2.20 g (10 mmol) Dttb bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min zugetropft, Vakuumdestillation.

Ausbeute: 4.64 g (86%); Sdp.: 185°C (1 mm Hg).

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 458 (12)  $[\text{M}]^+$ , 416 (17)  $[\text{M-Pr+H}]^+$ , 386 (10)  $[\text{M-Me}_3\text{Si+H}]^+$ , 359 (100)  $[\text{M-Pr-Me}_3\text{C+H}]^+$ ; 73 (14)  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{O}_5\text{PSi}$  (458.26)

Ber. C 60.23 H 9.45

Gef. C 59.85 H 9.42

*2-Methoxy-2-oxo-(3,5-di-tert-butyl)benzo-1,3,2-dioxaphospholin 5.*  $(\text{MeO})_2\text{POSiMe}_3$  (1.97 g, 10 mmol), 2.39 g (10 mmol) Dttb bei 0°C innerhalb von 30 min zugetropft, kristallisiert aus Pentan.

Ausbeute: 1.79 g (60%); Schmp.: 46°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 298 (12)  $[\text{M}]^+$ , 283 (100)  $[\text{M-Me}]^+$ , 57 (18)  $[\text{Me}_3\text{C}]^+$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{P}$  (298.30)

Ber. C 60.93 H 7.77 P 10.38

Gef. C 60.31 H 8.03 P 10.44

*2-Ethoxy-2-oxo-(3,5-di-tert-butyl)benzo-1,3,2-dioxaphospholin 6.*  $(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3$  (6.90 g, 32 mmol), 7.22 g (32 mmol) Dttb bei 0°C innerhalb von 30 min zugetropft, Vakuumdestillation.

Ausbeute: 5.57 g (40.5%); Sdp.: 130–132°C (0.8 mm Hg).

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 312 (27)  $[\text{M}]^+$ , 297 (100)  $[\text{M-Me}]^+$ , 57 (8)  $[\text{Me}_3\text{C}]^+$ .

$C_{16}H_{25}O_4P$  (312.23)

Ber. C 61.52 H 8.06 P 9.91

Gef. C 61.54 H 8.32 P 10.34

*2-Phenoxy-2-oxo-(3,5-di-tert-butyl)benzo-1,3,2-dioxaphospholin 7.*  $(PhO)_2POSiMe_3$  (4.62 g, 15 mmol), 3.32 g (15 mmol) Dttb bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min zugetropft, kristallisiert aus Pentan.

Ausbeute: 4.64 g (86%), Schmp.: 68°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 360 (<2)  $[M]^+$ , 94 (100)  $[PhOH]^+$ , 57 (13)  $[Me_3C]^+$ .

$C_{20}H_{25}O_4P$  (360.37)

Ber. C 66.65 H 6.99

Gef. C 66.16 H 7.30

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von trimethylsilylierten Phosphor(III)-Verbindungen mit Tetrachlor-o-benzochinon (Tob).* Eine Lösung der Phosphorverbindung in Dichlormethan wurde vorgelegt und eine Lösung von Tob im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand umkristallisiert.

NMR-Daten in Tabellen III und IV.

*Dimethylphosphinsäure-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester 8.*  $Me_2POSiMe_3$  (3.50 g, 23 mmol), 5.72 g (23 mmol) Tob bei -30°C innerhalb von 30 min zugetropft, kristallisiert aus Pentan/Dichlormethan (10:1).

Ausbeute: 6.95 g (76.2%), Schmp.: 92°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 394 (5)  $[M]^+$ , 321 (12)  $[M-Me_3Si]^+$ , 77 (54)  $[Me_2PO]^+$ , 73 (100)  $[Me_3Si]^+$ .

$C_{11}H_{15}Cl_4O_3PSi$  (396.08)

Ber. C 33.35 H 3.81 Cl 35.80

Gef. C 32.93 H 3.65 Cl 36.21

*Phosphorsäure-bis-dimethylamino-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester 9.*  $(Me_2N)_2POSiMe_3$  (5.35 g, 25.6 mmol), 6.31 g (25.6 mmol) Tob bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zugetropft, kristallisiert aus Petrolether (40/60).

Ausbeute: 7.36 g (63.3%), Schmp.: 73°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 381 (18)  $[M-Me_3Si]^+$ , 340 (82)  $[M-2 Me_2N]^+$ , 57 (100)  $[Me_2N]^+$ .

$C_{13}H_{21}Cl_4N_2O_3PSi$  (454.14)

Ber. C 34.37 H 4.66 N 6.16

Gef. C 34.30 H 4.78 N 6.28

*Phosphorsäure-dimethyl-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester 10.*  $(MeO)_2POSiMe_3$  (3.95 g, 21 mmol), 5.32 g (21 mmol) Tob bei -30°C innerhalb von 30 min zugetropft, kristallisiert aus Pentan.

Ausbeute: 6.0 g (67%), Schmp.: 69°C.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 426 (22)  $[M]^+$ , 413 (100)  $[M-Me]^+$ , 244 (15)  $[M-(MeO)_2POSiMe_3]^+$ , 109 (37)  $[(MeO)_2PO]^+$ , 73 (20)  $[Me_3Si]^+$ .

$C_{11}H_{15}Cl_4O_3PSi$  (428.08)

Ber. C 30.86 H 3.53 Cl 33.12

Gef. C 30.35 H 3.33 Cl 33.12

*Phosphorsäure-diisopropyl-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester 11.*  $(iPrO)_2POSiMe_3$  (3.98 g, 16.7 mmol), 4.10 g (16.7 mmol) Tob bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zugetropft, das Produkt konnte weder durch Kristallisation noch durch Destillation gereinigt werden.

*Phosphorsäure-diphenyl-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester 12.*  $(PhO)_2POSiMe_3$  (3.15 g, 10 mmol), 2.52 g (10 mmol) Tob bei Raumtemperatur, das Produkt konnte wie Verbindung 11 weder durch Kristallisation noch durch Destillation gereinigt werden.

*Umsetzung von Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester mit 9,10-Phenanthrenchinon (Pac), Darstellung von Dimethylphosphinsäure-9-(10-trimethylsiloxy)-phenanthrylester 13.* Eine Lösung von (3.85 g, 25 mmol) Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester in 70 ml Petrolether (40/60) wurde innerhalb von 45 min portionsweise mit 5.33 g (25 mmol) Pac vereinigt. Anschließend wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abgetrennt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand wurde aus einer Mischung von Petrolether (30/40)/Dichlormethan (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 6.15 g (67%). Schmp.: 148°C. -NMR-Daten in Tabelle V.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 358 (21)  $[M]^+$ , 286 (8)  $[M-Me_3Si+H]^+$ , 77 (100)  $[Me_2PO]^+$ , 73 (50)  $[Me_3Si]^+$ .

$C_{19}H_{23}O_3PSi$  (358.42)

Ber. C 63.66 H 6.46 P 8.64

Gef. C 63.56 H 6.51 P 8.72

*Umsetzung von Phosphorigsäure-bis-diethylamino-trimethylsilylester mit 9,10-Phenanthrenchinon (Pac), Darstellung von Phosphorsäure-bis-diethylamino-9-(10-trimethylsiloxy)phenanthrylester 14.* Eine Lösung von 2.90 g (10 mmol) Phosphorigsäure-bis-diethylamino-trimethylsilylester in 20 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 30 min mit 2.28 g (10 mmol) Pac, gelöst in 50 ml Dichlormethan, versetzt. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand aus 10 ml Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 3.28 g (69.5%), Schmp.: 53°C (Zers.). -NMR-Daten in Tabelle V.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 400 (4)  $[M-NEt_2]^+$ , 327 (100)  $[M-NEt_2-Me_3Si]^+$ , 191 (15)  $[(NEt_2)_2PO]^+$ , 73 (12)  $[Me_3Si]^+$ , 72 (18)  $[NEt_2]^+$ .

$C_{25}H_{37}N_2O_3PSi$  (472.59)

Ber. C 63.53 H 7.89 N 5.92

Gef. C 63.88 H 8.05 N 5.96

*Umsetzung von Phosphorigsäure-dimethyl-trimethylsilylester mit 9,10-Phenanthrenchinon (Pac), Darstellung von Phosphorsäure-dimethyl-9-(10-trimethylsiloxy)phenanthrylester 15.* Pac (3.54 g, 17 mmol) wurde in einer Mischung aus je 20 ml Diethylether und Dichlormethan suspendiert und innerhalb von 1 h eine Lösung von 3.1 g (17 mmol) Phosphorigsäure-dimethyl-trimethylsilylester in 15 ml Diethylether tropfenweise zugesetzt. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert und der Rückstand aus 40 ml Petrolether (30/40)/Dichlormethan im Verhältnis 10:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 4.90 g (73.9%), Schmp.: 93°C (Zers.). -NMR-Daten in Tabelle V.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 390 (100)  $[M]^+$ , 375 (85)  $[M-Me]^+$ , 318 (14)  $[M-Me_3Si]^+$ , 286 (35)  $[M-Me_3Si-MeO]^+$ , 73 (24)  $[Me_3Si]^+$ .

$C_{10}H_{23}O_3PSi$  (390.42)

Ber. C 58.44 H 5.93 P 7.93

Gef. C 58.30 H 5.87 P 7.91

*Umsetzung von Phosphorigsäure-diisopropyl-trimethylsilylester mit 9,10-Phenanthrenchinon (Pac), Darstellung von Phosphorsäure-diisopropyl-9-(10-Trimethylsiloxy)phenanthrylester 16.* Einer Lösung von 2.18 g (13 mmol) Phosphorigsäure-diisopropyl-trimethylsilylester in 40 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 30 min 2.78 g (13 mmol) Pac, suspendiert in einer Mischung aus 25 ml Diethylether/Dichlormethan, zugesetzt. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert. Der dabei verbleibende Feststoff wurde zweimal aus je 15 ml Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.59 g (62%), Schmp.: 72°C. -NMR-Daten in Tabelle V.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 446 (5)  $[M]^+$ , 404 (7)  $[M-C_3H_7+H]^+$ , 330 (100)  $[M-C_3H_7-Me_3Si]^+$ , 73 (15)  $[Me_3Si]^+$ .

$C_{23}H_{31}O_3PSi$  (446.53)

Ber. C 61.86 H 6.99 P 6.93

Gef. C 61.96 H 7.00 P 6.81

#### Kristallstrukturanalyse von Verbindung 16.

**Kristalldaten:**  $C_{23}H_{31}O_3PSi$ ,  $M = 446.5$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 817.1(4)$ ,  $b = 3095.2(17)$ ,  $c = 1027.2(6)$  pm,  $\beta = 112.01(4)^\circ$ ,  $U = 2409$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.231$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$  (Mo  $K\alpha$ ) = 71.069 pm,  $\mu = 0.19$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 952$ ,  $T = -95^\circ\text{C}$ .

**Datensammlung und -reduktion:** Ein Kristall ca.  $0.7 \times 0.6 \times 0.55$  mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Bis  $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$  wurden 12525 Intensitäten gemessen, von denen 4276 unabhängig ( $R_{\text{int}} 0.020$ ) und 3362 signifikant ( $>4\sigma(F)$ ) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich  $20\text{--}23^\circ$  verfeinert.

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Das Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell in der Verfeinerung berücksichtigt. Das Gewichtsschema war  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$ . Der endgültige  $R$ -Wert war 0.051, mit  $wR$  0.063. 271 Parameter;  $S$  2.9; max.  $\delta/\sigma$  0.014; max.  $\Delta\rho$   $0.9 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>. Atomkoordinaten sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH,

TABELLE VI  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  
Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) für Verbindung 16.

	x	y	z	U(eq)
P	3774.5(9)	1019.4(2)	3165.4(8)	276(3)
Si	996(1)	1459.5(3)	5692.2(9)	323(3)
O(1)	3809(2)	870(1)	4650(2)	298(7)
O(2)	5107(3)	696(1)	2943(2)	365(8)
O(3)	2982(2)	1611(1)	5704(2)	299(7)
O(4)	4784(2)	1457(1)	3382(2)	303(7)
O(5)	1978(3)	1018(1)	2134(2)	372(8)
C(1)	4963(3)	1032(1)	5941(3)	260(10)
C(2)	6467(3)	776(1)	6740(3)	268(10)
C(3)	6814(4)	375(1)	6245(3)	314(11)
C(4)	8215(4)	127(1)	7056(3)	350(12)
C(5)	9317(4)	274(1)	8374(3)	358(12)
C(6)	9015(4)	666(1)	8876(3)	334(11)
C(7)	7591(3)	928(1)	8080(3)	267(10)
C(8)	7231(3)	1343(1)	8575(3)	278(10)
C(9)	8362(4)	1533(1)	9831(3)	347(11)
C(10)	8012(4)	1931(1)	10250(3)	412(13)
C(11)	6510(4)	2158(1)	9434(3)	418(13)
C(12)	5355(4)	1983(1)	8210(3)	345(12)
C(13)	5685(3)	1579(1)	7749(3)	273(10)
C(14)	4519(3)	1398(1)	6446(3)	267(10)
C(15)	5673(5)	735(2)	1721(4)	735(20)
C(16)	4358(7)	620(2)	416(5)	1232(32)
C(17)	7311(6)	471(2)	2131(5)	1061(28)
C(18)	3889(4)	1881(1)	3038(3)	361(12)
C(19)	3481(5)	1972(1)	1512(4)	581(16)
C(20)	5153(5)	2196(1)	4012(4)	484(15)
C(21)	-552(4)	1582(1)	3907(4)	482(14)
C(22)	1003(4)	883(1)	6122(4)	525(16)
C(23)	500(5)	1793(1)	6986(4)	591(18)

TABELLE VII  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für Verbindung 16.

P-O(1)	158.3 (2)	P-O(2)	155.8 (3)
P-O(4)	155.8 (2)	P-O(5)	145.3 (2)
Si-O(3)	168.4 (2)	Si-C(21)	183.5 (3)
Si-C(22)	183.8 (4)	Si-C(23)	184.5 (5)
O(1)-C(1)	140.0 (3)	O(2)-C(15)	149.7 (6)
O(3)-C(14)	137.0 (3)	O(4)-C(18)	147.9 (4)
O(1)-P-O(2)	101.1(1)	O(1)-P-O(4)	107.4(1)
O(2)-P-O(4)	102.6(1)	O(1)-P-O(5)	110.5(1)
O(2)-P-O(5)	117.5(1)	O(4)-P-O(5)	116.3(1)
O(3)-Si-C(21)	104.6(1)	O(3)-Si-C(22)	110.6(1)
C(21)-Si-C(22)	112.3(2)	O(3)-Si-C(23)	108.1(2)
C(21)-Si-C(23)	110.4(2)	C(22)-Si-C(23)	110.7(2)
P-O(1)-C(1)	124.8(2)	P-O(2)-C(15)	121.6(2)
Si-O(3)-C(14)	123.4(2)	P-O(4)-C(18)	123.3(2)

W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 56502 angefordert werden.

*Umsetzung von Phosphorsäure-diphenyl-trimethylsilylester mit 9,10-Phenanthrenchinon (Pac), Darstellung von Phosphorsäure-diphenyl-9-(10-Trimethylsiloxy)phenanthrylester 17.* Eine Lösung von 6.0 g (20 mmol) Phosphorsäure-diphenyl-trimethylsilylester in 80 ml Petrolether (40/60) wurde innerhalb von 30 min mit 4.07 g (20 mmol) Pac versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, ungelöste Bestandteile abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der ölige Rückstand wurde aus einer Mischung von 20 ml Petrolether (60/70) und 5 ml Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 6.85 g (66.6%), Schmp.: 92°C. -NMR-Daten in Tabelle V.

-Massenspektrum  $m/z$  (%) = 344 (54) [M-PhO]<sup>+</sup>, 94 (100) [PhOH]<sup>+</sup>, 77 (8) [Ph]<sup>+</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>PSi (514.55)

Ber. C 67.68 H 5.29 P 6.01

Gef. C 67.08 H 5.38 P 5.69

*Dimethylphosphinsäure-2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenylester 18 und Diphenylphosphinsäure-2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenylester 19.* Die Verbindungen wurden durch Umsetzung der entsprechenden sekundären Phosphinoxide mit 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon dargestellt:

Das entsprechende Phosphinoxid wurde in Dichlormethan gelöst und das Dttb zugesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluß erhitzt. Dabei fiel das jeweilige Produkt als Feststoff an.

Ansatz a: 2.16 g (27 mmol) Dimethylphosphinoxid und 6.10 g (27 mmol) Dttb in 60 ml Dichlormethan (1 h Rückfluß). Ausbeute: 7.12 g (88.4%).

Ansatz b: 3.10 g (15 mmol) Diphenylphosphinoxid und 3.37 g (15 mmol) Dttb in 40 ml Dichlormethan (2 h Rückfluß). Ausbeute: 5.75 g (90.7%).

Die NMR- und massenspektroskopischen Daten sowie die physikalischen Konstanten stimmen mit denen in Literatur<sup>17</sup> überein.

*Umsetzung von Dimethylphosphit mit Tetrachlor-o-benzochinon, Darstellung von Phosphorsäure-dimethyl-(2-hydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-phenyl)ester 20.* Dimethylphosphit (3.50 g, 31 mmol) wurde in 20 ml Dichlormethan gelöst und innerhalb von 30 min eine Lösung von 7.81 g (31 mmol) Tob in 30 ml Dichlormethan zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt ausfiel. 20 wurde abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Ausbeute: 9.15 g (83%). Schmp.: 118°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200.1 MHz): δ 3.96 [d, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J(PH) = 11.53 Hz]; δ 9.12 [br, HO]. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81.0 MHz): δ -0.55 [s]. -Massenspektrum  $m/z$  (%) = 354 (22) [M]<sup>+</sup>, 323 (58) [M-MeO]<sup>+</sup>, 248 (100) [Tob]<sup>+</sup>, 109 (37) [(MeO)<sub>2</sub>PO]<sup>+</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P (355.90)

Ber. C 26.99 H 1.96 Cl 39.84

Gef. C 27.16 H 2.15 Cl 39.87

*Umsetzung von Diisopropylphosphit mit Tetrachlor-o-benzochinon, Darstellung von Phosphorsäure-diisopropyl-(2-hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester 21.* Eine Lösung von 0.67 g (4 mmol) Diisopropylphosphit in 15 ml Dichlormethan wurde mit 1.00 g (4 mmol) Tob versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand aus 10 ml Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 1.28 g (76.5%). Schmp.: 78°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200.1 MHz): δ 1.29 [d, CH<sub>3</sub>(A), <sup>3</sup>J(HH) = 5.96 Hz]; δ 1.38 [d, CH<sub>3</sub>(B), <sup>3</sup>J(HH) = 5.97 Hz]; δ 4.81 [m, CH]; δ 9.69 [br, HO]. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81.0 MHz): δ -3.99 [s]. -Massenspektrum  $m/z$  (%) = 410 (10) [M]<sup>+</sup>, 328 (100) [M-2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 248 (22) [Tob]<sup>+</sup>, 43 (57) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P (412.01)

Ber. C 34.97 H 3.66 Cl 34.41

Gef. C 34.71 H 3.79 Cl 34.71

*Umsetzung von Diphenylphosphit mit Tetrachlor-o-benzochinon, Darstellung von Phosphorsäure-diphenyl-(2-hydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-phenyl)ester 22.* Eine Lösung von 5.85 g (25 mmol) Diphenylphosphit in 60 ml Dichlormethan wurde bei 40°C innerhalb von 30 min portionsweise mit 6.15 g (25 mmol) Tob versetzt. Anschließend wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der feste Rückstand aus 30 ml Petrolether (30/40) umkristallisiert. Ausbeute: 9.36 g (80.3%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200.1 MHz): δ 7.19–7.40 [m, (PhO)<sub>2</sub>P], δ 9.14 [br, HO]. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81.0 MHz): δ -15.46 [s]. -Massenspektrum  $m/z$  (%) = 386 (100) [M-PhO]<sup>+</sup>, 94 (13) [PhO + H]<sup>+</sup>, 77 (8) [Ph]<sup>+</sup>.

$C_{18}H_{11}Cl_4O_3P$  (480.03)

Ber. C 45.09 H 2.31 Cl 29.54

Gef. C 45.16 H 2.33 Cl 29.41

## DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## REFERENZEN

1. L. D. Quin, Trivalent Phosphorus Compounds as Dienophiles, in: Organic Chemistry Monographs (Hrsg. J. Hamer), Vol. 8, Academic Press, New York, S. 47f. (1967).
2. G. A. Kuttyrev and R. A. Cherkasov, *Uspekhi. Khim.*, **53**, 1675 (1984); *Russ. Chem. Rev.*, **53**, 971 (1984).
3. L. Wozniak and J. Chojnowski, *Tetrahedron*, **45**, 2465 (1989).
4. M. Well and R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **54**, 151 (1990).
5. A. N. Pudovik, E. S. Batyeva and G. U. Zamaletdinova, *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 2577 (1972).
6. A. N. Pudovik, A. M. Kibardin, A. P. Pashinkin, Yu. I. Sudarev and T. Kh. Gazizov, *Zh. Obshch. Khim.*, **44**, 522 (1974).
7. A. A. Kuttyrev and V. V. Moskva, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 2398 (1983).
8. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield and J. R. van Wazer, in: Topics in Phosphorus Chemistry (Hrsg. M. Grayson, E. J. Griffith); Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Band 5, S. 227 ff. (1967).
9. H.-O. Kalinowski, S. Berger and S. Braun,  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
10. T. Kh. Gazizov, A. M. Kibardin and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 926 (1976).
11. M. Sekine, M. Nakajima and T. Hata, *J. Org. Chem.*, **46**, 4030 (1981).
12. E. Kh. Ofitserova, O. E. Ivanova, E. N. Ofitserov, I. V. Konovalova and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 505 (1981).
13. T. N. Popkova, T. S. Kukhareva, A. R. Bekker and E. E. Nifantsev, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 1813 (1986).
14. L. Horner and E. Geyer, *Chem. Ber.*, **98**, 2016 (1965).
15. T. A. Annan, Z. Tian and D. G. Tuck, *J. Chem. Dalton Trans.*, **1991**, 19.
16. J. B. Conant and L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1858 (1924).
17. J. Breker, R. Schmutzler, B. Dorbath and M. Wieber, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1177 (1990).
18. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego and D. R. Perrin. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
19. M. Volkholz, O. Stelzer and R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 890 (1978).
20. K. Issleib and B. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 375 (1970).
21. E. A. Chernyshev, E. F. Bugerenko, A. S. Akat'eva and A. D. Naumov, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 242 (1975).
22. D. W. Burt and P. Simpson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1969**, 2273.
23. J. Chojnowski, M. Cypryk and J. Michalski, *J. Organomet. Chem.*, **215**, 355 (1981).
24. W. R. Hertler, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **27**, 165 (1986); *C.A.*, **105**, 97980s (1986).
25. E. S. Batyeva, V. A. Al'fonsov and A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1976**, 463.
26. R. A. McIvor, G. D. McCarthy and G. A. Grant, *Canad. J. Chem.*, **34**, 1819 (1956).
27. E. N. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3023 (1959).