

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>

ADDITION VON DIMETHYLPHOSPHINOXID BZW. -SULFID AN CARBONYLVERBINDUNGEN; DARSTELLUNG VON α -HYDROXY-PHOSPHINOXIDEN BZW. -SULFIDEN

Michael Well^a, Reinhard Schmutzler^a

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

To cite this Article Well, Michael and Schmutzler, Reinhard(1992) 'ADDITION VON DIMETHYLPHOSPHINOXID BZW. -SULFID AN CARBONYLVERBINDUNGEN; DARSTELLUNG VON α -HYDROXY-PHOSPHINOXIDEN BZW. -SULFIDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 72: 1, 171 — 187

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031550

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031550>

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.

ADDITION VON DIMETHYLPHOSPHINOXID BZW. -SULFID AN CARBONYLVERBINDUNGEN; DARSTELLUNG VON α -HYDROXY- PHOSPHINOXIDEN BZW. -SULFIDEN

MICHAEL WELL und REINHARD SCHMUTZLER*

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

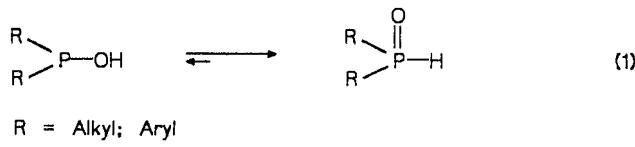
(Received July 7, 1992)

The reaction of $\text{Me}_2\text{P}(:\text{X})\text{H}$ [X = O: 1; X = S: 2] with fluorinated ketones produced the α -hydroxy-phosphine oxides and sulfides, 3, 4 and 6. The reaction of $\text{Me}_2\text{P}(:\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ with formaldehyde gave the hemiacetal 7. Compound 2 reacted with formaldehyde and chloral to the corresponding α -hydroxy-phosphine sulfides, 8 and 9. The reaction of 2 with glyoxal furnished the 2:1 addition product 10. In the case of diacetyl and benzil, the 1:1 addition products 11 and 12 were formed. The reaction of 2 with acetone and cyclohexanone produced in the same fashion 13 and 14. The reaction of 2 with pivaloyl chloride was found to occur with formation of the diphosphine monosulfide 15. In the case of benzoyl chloride, the 2:1 addition-product 16 was formed. Compound 1 reacted with diketene with formation of the α -hydroxy-bis(phosphine oxide) 17. The reaction of selected α -hydroxy-phosphine oxides and sulfides with different trimethylsilylating reagents produced the corresponding trimethylsilylated compounds, 18–23.

Key words: α -Hydroxy-phosphine oxides and sulfides; NMR-Investigations; α -Trimethylsiloxyphosphine oxides and sulfides.

EINLEITUNG

Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P}(:\text{O})\text{H}$ [R = Alkyl, Aryl] werden sekundäre Phosphinoxide genannt. Sie stellen die tautomere Form dar, in der Phosphinigsäuren fast ausschließlich vorliegen.¹ Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden von Williams und Hamilton dargestellt.²



Das Gleichgewicht kann ganz auf der Seite der Phosphinigsäure liegen, wenn beide Substituenten am Phosphoratom perfluoriert sind. So existiert die Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure nur in der Säure-Form.^{1,3,4} Das gleiche Ergebnis wurde für die Bis(pentafluorphenyl)phosphinigsäure beobachtet.⁵

Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das Dimethylphosphinoxid, wurde lange Zeit als instabil angesehen.^{6–8} Versuche zur Isolierung führten nur zu den Disproportionierungsprodukten Dimethylphosphin und Dimethylphosphinsäure. Kleiner entwickelte eine Synthese für $\text{Me}_2\text{P}(:\text{O})\text{H}$ und untersuchte die Reaktivität dieser Verbindung ausführlich.⁹ Dabei wurden Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{P}(:\text{O})\text{H}$ mit

Carbonyl-Verbindungen und Olefine beschrieben. In all diesen Fällen wurden tertiäre Phosphinoxide gebildet.

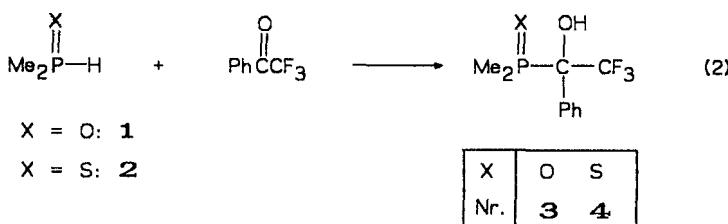
Die thioanaloge Verbindung $\text{Me}_2\text{P}(\text{:S})\text{H}$ wurde erstmals von Maier dargestellt.¹⁰ Ihre Reaktivität gegenüber Carbonyl-Verbindungen wurde bisher nicht untersucht. Auch $\text{Me}_2\text{P}(\text{:S})\text{H}$ liegt ausschließlich in der Thiophosphoryl-Form vor,¹¹ während auch hier die Bis(trifluormethyl)thiophosphinigsäure in der Säure-Form existiert.¹²

Durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})\text{H}$ [$\text{X} = \text{O}, \text{S}$] mit Carbonyl-Verbindungen wurden α -Hydroxy-phosphinoxide bzw. -sulfide dargestellt. Das Phosphoratom griff dabei den Carbonyl-Kohlenstoff nucleophil an, das Proton wanderte an das Sauerstoffatom.

Als Carbonyl-Verbindungen dienten verschiedenartig substituierte Ketone sowie Formaldehyd und Chloral als Aldehyde. Ausgewählte α -Hydroxy-phosphinoxide wurden in die entsprechenden reaktiven α -Trimethylsiloxy-Derivate übergeführt.

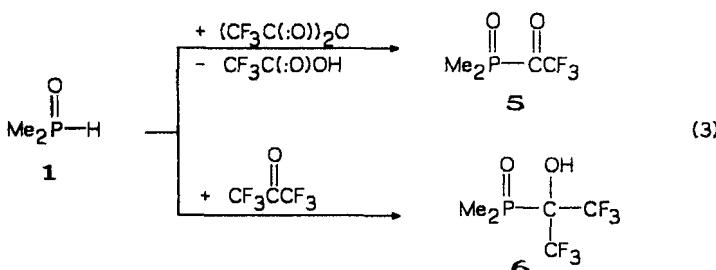
Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})\text{H}$ [$\text{X} = \text{O}, \text{S}$] mit fluorierten Ketonen

Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})\text{H}$ [$\text{X} = \text{O}; 1; \text{S}; 2$] mit Trifluoracetophenon lieferte in guten Ausbeuten das entsprechende α -Hydroxy-phosphinoxid 3 bzw.-sulfid 4. Da die stark elektronenziehende CF_3 -Gruppe das Keton aktiviert, verläuft die Umsetzung bei milden Temperaturen ohne Katalysator (Gleichung (2)).



Die Verbindungen 3 und 4, fallen als Feststoffe an, die ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden.

Durch Umsetzung von 1 mit Trifluoressigsäureanhydrid wurde das entsprechende Trifluoracetyltrimethylphosphinoxid 5 dargestellt. Diese Reaktion ermöglicht die Einführung einer Trifluoracetyl-Gruppierung unter Abspaltung von Trifluoressigsäure (Gleichung (3)). Dieses Prinzip wurde schon von Lindner¹³ zur Darstellung analoger Trifluoracetylphosphinoxide genutzt. Verbindung 5 war ein Öl, das im Hochvakuum destilliert werden konnte. Acylphosphinoxide sind in der Regel leicht hydrolysierbare Verbindungen, Alkyl-Gruppen am Phosphoratom erhöhen jedoch die Hydrolysebeständigkeit.¹³⁻¹⁵



Bei der Umsetzung von **1** mit Hexafluoraceton (HFA) wurde das erwartete α -Hydroxy-phosphinoxid **6** in guter Ausbeute erhalten. Bedingt durch die hohe Reaktivität des perfluorierten Ketons, erforderte die Darstellung von **6** sehr milde Reaktionsbedingungen. Bis(pentafluorphenyl)phosphinigsäure reagierte mit HFA dagegen unter Bildung des entsprechenden Phosphinsäureesters ($C_6F_5)_2P(:O)OC(CF₃)₂H.¹⁶ Ein ähnliches Ergebnis wurde für PH₃, RPH₂, R₂PH und (RO)₂P(:O)H gefunden.¹⁷⁻¹⁹$

6 ist ein kristalliner Feststoff, der nur in sehr polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Acetonitril gut löslich ist.

Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen

Für die Fluorresonanzen der Verbindungen **3-6** wurde jeweils ein Singulett gefunden. Eine Kopplung zum Phosphoratom konnte nicht beobachtet werden. Auf Grund der ähnlichen chemischen Umgebung variieren die Resonanzsignale nicht sehr stark (Tabelle I).

Die ³¹P-Resonanzen der Verbindungen **3-6** liegen im für tetrakoordinierten Phosphor üblichen Bereich²⁰ und zeigen in Abhängigkeit von den Substituenten keine große Streuung.

Die Methyl-Gruppen am Phosphoratom in den Verbindungen **3** und **4** sind, bedingt durch das Chiralitätszentrum am α -Kohlenstoffatom, nicht äquivalent und ihre Resonanzen erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum jeweils als Dublett. In **4** wird die Resonanz einer Methyl-Gruppe durch ¹⁹F-Kopplung zusätzlich in ein Quartett mit der Kopplungskonstante ⁵J(FH) = 0.82 Hz aufgespalten. Die Dubletts resultieren aus ³¹P-Kopplung und sind durch die Kopplungskonstante ²J(PH) charak-

TABELLE I

¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3-6** in CDCl₃

Nr.	³¹ P δ	¹⁹ F δ	¹ H δ , J
3	52.07	- 70.64	1.39 [d, Me(A), ² J(PH) = 13.16 Hz]; 1.50 [d, Me(B), ² J(PH) = 12.99 Hz]; 5.00 [s, br, OH]; 7.31-7.80 [m, Ph]
4	57.59	- 68.79	1.35 [d, Me(A), ² J(PH) = 12.95 Hz]; 1.87 [d quart, Me(B), ² J(PH) = 13.06 Hz, ⁵ J(FH) = 0.82 Hz]; 5.17 [s, br, OH]; 7.33-7.66 [m, Ph]
5	62.44	- 76.88	2.01 [d, Me(A), ² J(PH) = 13.24 Hz]; 2.08 [d, Me(B)]
6	66.56	- 70.52	1.62 [d, Me ₂ P, ² J(PH) = 14.49 Hz]; 7.95 [s, br, OH]

δ -Werte in ppm; s = Singulett; d = Dublett ; quart = Quartett
m = Multiplett

terisiert (Tabelle I). In Verbindung **5** bewirkt die prochirale Carbonyl-Gruppe die Nichtäquivalenz der Methyl-Gruppen. Die Resonanz der Hydroxy-Gruppe erscheint in den Verbindungen **3**, **4** und **6** jeweils als verbreitetes Singulett.

Die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3–6** zeigt Tabelle II. Die Multiplizität der Resonanz der Trifluormethyl-Gruppe und des benachbarten Kohlenstoffatoms

TABELLE II
 ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3–6** in CDCl_3

Nr.	^{13}C δ , J
3	13.50 [d, <u>Me(A)</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 76.79$ Hz]; 14.34 [d, <u>Me(B)</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 76.89$ Hz]; 77.01 [m, <u>CCF₃</u>]; 116.91 [m, <u>CF₃</u>]; 126.49-135.54 [m, <u>Ph</u>]
4	18.22 [d, <u>Me(A)</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 49.52$]; 18.99 [d, <u>Me(B)</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 55.95$ Hz]; 75.90 [d quart, <u>CCF₃</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 47.45$ Hz, $^2\text{J}(\text{FC}) = 29.09$ Hz]; 117.36 [m, <u>CF₃</u>]; 128.04-129.38 [m, <u>Ph</u>]
5	16.86 [d, <u>Me(A)</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 71.03$ Hz]; 17.59 [d, <u>Me(B)</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 67.75$ Hz]; 116.82 [quart, <u>CF₃</u> , $^1\text{J}(\text{FC}) = 286.13$ Hz]; 158.45 [d quart, <u>CO</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 68.45$ Hz, $^2\text{J}(\text{FC}) = 32.09$ Hz]
6^a	16.67 [d, <u>Me₂P</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 91.91$ Hz]; 78.45 [d sept, <u>COH</u> , $^1\text{J}(\text{PC}) = 62.72$ Hz, $^2\text{J}(\text{FC}) = 29.40$ Hz]; 123.72 [quart, <u>CF₃</u> , $^1\text{J}(\text{FC}) = 287.52$ Hz]

a. in CD_3CN ; δ -Werte in ppm; s = Singulett; d = Dublett; quart = Quartett; sept = Septett

TABELLE III
 Wichtigste Fragmente in den Massenspektren der Verbindungen **3–6**
 $(\text{m/z} \%)$

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$ (252) 3	105 (S3) [PhCOI^+]; 78 (100) [Me_2POH^+]; 77 (68) [PhI^+]; 69 (8) [CF_3^+]
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{OPS}$ (268) 4	268 (42) [M^+]; 175 (19) [$\text{M-Me}_2\text{PS}^+$]; 105 (S6) [PhCOI^+]; 94 (100) [Me_2PSH^+]; 77 (17) [PhI^+]; 69 (5) [CF_3^+]
$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$ (174) 5	174 (<2); 77 (10) [Me_2PO^+]; 69 (100) [CF_3^+]; 50 (18) [CF_2^+]
$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_6\text{O}_2\text{P}$ (244) 6	244 (<2) [M^+]; 224 (3) [M-HF^+]; 175 (3) [M-CF_3^+]; 97 (40) [CF_3COI^+]; 77 (100) [Me_2PO^+]; 69 (28) [CF_3^+]

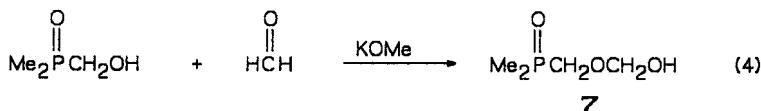
in **3** konnte nicht ermittelt werden. In Verbindung **4** wird die Resonanz für das α -Kohlenstoffatom in ein Dublett von Quartetts aufgespalten. Die Resonanzen der phosphorständigen Methyl-Gruppen erscheinen in den Verbindungen **3–5** als je ein Dublett mit der Kopplungskonstante $^1J(\text{PC})$. Die Resonanz der Trifluormethyl-Gruppe erscheint auf Grund der elektronegativen Fluoratome in allen Verbindungen stark tieffeldverschoben.

Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen

Das Molekülion $[\text{M}]^+$ ist nur für Verbindung **4** mit höherer Intensität zu beobachten. Bei den Verbindungen **5** und **6** liegt die Intensität unter 2% (Tabelle III). Das Fragmention $[\text{Me}_2\text{P}(:\text{X})\text{H}]^+$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) stellt in den Verbindungen **3** und **4** den Basispeak dar. In **6** ist $[\text{Me}_2\text{PO}]^+$ der Basispeak. Das Fragmention $[\text{CF}_3]^+$ tritt in allen untersuchten Massenspektren auf. In den Verbindungen **3** und **4** tritt es mit niedriger Instensität auf, in **6** mit 28%. Im Fall von Verbindung **5** stellt dieses Fragmention den Basispeak dar.

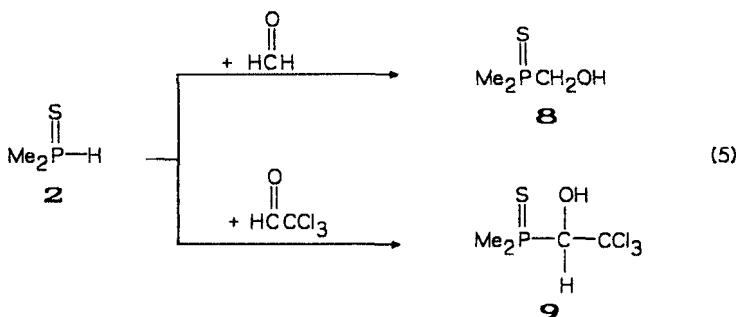
*Umsetzung von **1** und **2** mit Aldehyden und Ketonen*

Die Umsetzung von (Hydroxymethyl)dimethylphosphinoxid mit Formaldehyd unter basischer Katalyse führt zum Halbacetal **7** (Gleichung (4)):

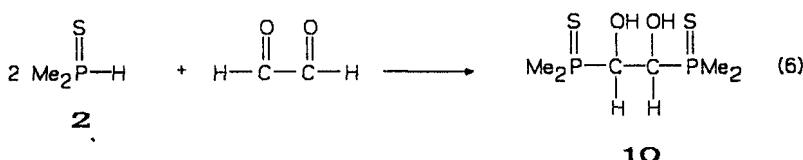


Verbindung **7** ist ein extrem hygrokopischer Feststoff, der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht wurde. Ähnliche Reaktionen zwischen Formaldehyd und Hydroxymethyl-Phosphorverbindungen unter Bildung von Halbacetalen sind von Vullo beschrieben worden.²¹ Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Resonanzen der Methyl-Gruppen und der Methylen-Gruppe am Phosphoratom das erwartete Dublett, hervorgerufen durch ^{31}P -Kopplung. Die Resonanz der endständigen CH_2 -Gruppe erscheint dagegen als Singulett. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei unterschiedliche Signalgruppen für die Kohlenstoffatome, deren Resonanzen und Multiplizität Verbindung **7** entsprechen. Die Resonanzen der an Phosphor gebundenen Gruppen werden durch Kopplung mit ^{31}P in Dubletts aufgespalten. Die ^{13}C -Resonanz der endständigen CH_2 -Gruppe ist stark zu tieferem Feld verschoben und erscheint als Singulett. Diese NMR-spektroskopischen Daten entsprechen von der Tendenz her denen, die für andere Halbacetale mit der $\text{PCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ -Gruppierung registriert wurden.^{21,22}

2 lagert sich an Formaldehyd und Chloral ohne Zusatz eines Katalysators an.^{23,24} Die Umsetzungen verlaufen leicht exotherm. Es entstehen die am α -Kohlenstoffatom unterschiedlich substituierten tertiären Phosphinsulfide **8** und **9** (Gleichung (5)).

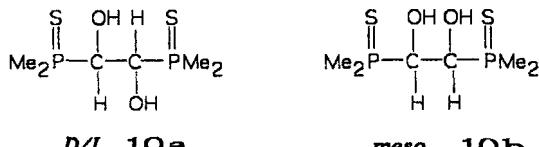


8 und **9** sind Feststoffe, die durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert wurden. Auch an Glyoxal wird **2** in wässriger Lösung ohne Katalyse angelagert. Es entsteht das Diadditionsprodukt **10**. Die zweite Carbonyl-Gruppe im Glyoxal ist offenbar so stark aktiviert, daß ein zweites Molekül **2** an die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe addiert wird (Gleichung 6)).



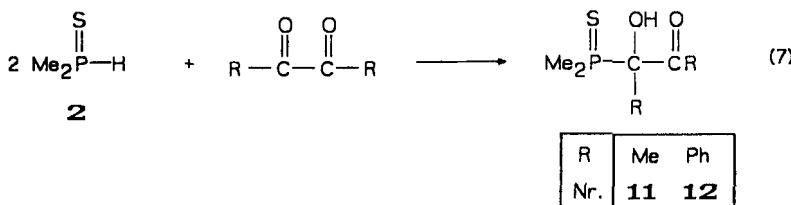
Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Untersuchung der Addition von **1** an Glyoxal. Auch hier entsteht das Diadditionsprodukt.⁹

In **10** liegen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und damit zwei Chiralitätszentren vor. Es können theoretisch ein Enantiomerenpaar (*D/L*-Form) **10a** und als Diastereomer die *meso*-Form **10b** vorliegen:



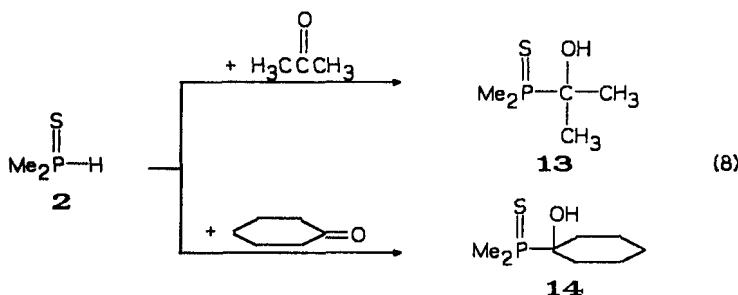
^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß beide Formen im Verhältnis 1:1 vorliegen.

Bei der Umsetzung von **2** mit den 1,2-Diketonen Diacetyl und Benzil sollte untersucht werden, ob analog zu **10** das Diadditionsprodukt entsteht oder ob die Methyl- bzw. Phenyl-Gruppe die Addition beeinflussen. Die Umsetzung nach Gleichung (7) führte jeweils zu den Monoadditionsprodukten **11** und **12**.



Beide Produkte, **11** und **12**, sind gut kristallisierbare Feststoffe, die vollständig charakterisiert wurden.

Für die Darstellung teriärer Phosphinsulfide durch Umsetzung von **2** mit Ketonen, die nicht durch elektronenziehende Substituenten aktiviert werden, ist eine basische Katalyse notwendig.²⁵⁻²⁷ Als Ketone wurden in diesem Fall Aceton und Cyclohexan gewählt. Auf diese Weise wurden unter Zusatz von katalytischen Mengen Kaliummethylethylat **13** und **14** dargestellt (Gleichung (8)).



Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen

Die ^{31}P -NMR-Daten der tertiären Phosphinsulfide **7–14** unterscheiden sich nicht sehr stark voneinander, die zwei verschiedenen Substituenten am α -Kohlenstoff-

TABELLE IV

^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **8–14** in CDCl_3

Nr.	^{31}P δ	^1H δ , J
8	39.51	1.69 [d, <u>Me₂P</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.03 Hz]; 3.21 [s, br, OH]; 3.86 [d, <u>CH₂</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 1.91 Hz]
9	51.94	1.88 [d, <u>Me(A)</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.96 Hz]; 2.07 [d, <u>Me(B)</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.57]; 4.72 [d, <u>CH</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 0.95 Hz]; 5.09 [s, OH]
10^a	47.15 47.42	1.63 [m, <u>Me₂P</u>]; 4.20 [m, <u>CH</u>]; 4.61 [m, <u>CH</u>]; 6.24 [s, br, OH]
11	51.60	1.58 [d, <u>Me(A)</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.69 Hz]; 1.68 [d, <u>Me</u> , $^3\text{J}(\text{PH})$ = 15.38 Hz]; 1.73 [d, <u>Me(B)</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.86 Hz]; 2.54 [s, <u>MeC(:O)</u>]; 4.40 [s, br, OH]
12	61.35	1.58 [d, <u>Me(A)</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.15 Hz]; 1.98 [d, <u>Me(B)</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 13.25 Hz]; 5.15 [s, br, OH]; 7.31-7.95 [m, Ph]
13	53.48	1.41 [d, <u>Me</u> , $^3\text{J}(\text{PH})$ = 14.60 Hz]; 1.62 [d, <u>Me₂P</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.59 Hz]; 3.13 [s, br, OH]
14	53.18	1.52-1.78 [m, <u>C₆H₁₀</u>]; 1.59 [d, <u>Me₂P</u> , $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.43 Hz]; 2.81 [s, br, OH]

a. in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ -Werte in ppm; s = Singulett; d = Dublett;

m = Multiplett

atom haben keine große Auswirkung auf die Lage der Resonanzsignale (Tabelle IV). Für Verbindung **10** wurden zwei ähnliche Resonanzsignale gleicher Intensität gefunden, die der *D/L*- und der *meso*-Form entsprechen.

Die Resonanzen der Methyl-Gruppen am Phosphoratom wurden im ¹H-NMR-Spektrum im Fall von **9–12** durch das Chiralitätszentrum am α -Kohlenstoffatom in je ein Dublett aufgespalten, das durch die Kopplungskonstante ²J(PH) charakterisiert ist. Die ¹H-NMR-Resonanzen der Verbindung **10** können nicht zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten ²J(PH) konnten daher nicht ermittelt werden. Bei allen Verbindungen wurde für die Resonanz des Hydroxyl-Protons ein verbreitertes Singulett gefunden. Die Resonanzsignale der Ringprotonen in **14** ergaben im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Signal, dessen genaue Lage und Multiplizität nicht ermittelt werden konnten.

Die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **8–14** zeigen, daß die unterschiedliche Substitution am α -Kohlenstoffatom nur eine geringe Auswirkung auf die Lage seines Resonanzsignals und die der Me₂P(:S)-Gruppierung hat. Für die Resonanzen der Methyl-Gruppen in **10** erscheinen, bedingt durch das Vorliegen der *D/L*- und der *meso*-Form, zwölf Linien im ¹³C-NMR-Spektrum. Acht Linien gehen auf die

TABELLE V
¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **8–14** in CDCl₃,

Nr.	¹³ C δ , J
8	17.49 [d, Me ₂ P, ¹ J(PC) = 53.05 Hz]; 63.41 [d, CH ₂ , ¹ J(PC) = 62.13 Hz]
9	20.93 [d, Me(A), ¹ J(PC) = 73.61 Hz]; 21.99 [d, Me(B), ¹ J(PC) = 77.72 Hz]; 79.82 [d, CH, ¹ J(PC) = 46.92 Hz]; 98.68 [d, CCl ₃ , ² J(PC) = 10.37 Hz]
10^a	16.03-20.00 [m, Me ₂ P]; 70.08-72.09 [m, CH]
11	16.27 [d, Me(A), ¹ J(PC) = 52.63 Hz]; 17.05 [d, Me(B), ¹ J(PC) = 53.58 Hz]; 19.61 [d, Me, ² J(PC) = 5.72 Hz]; 27.80 [s, MeC(:O)]; 81.21 [d, COH, ¹ J(PC) = 53.14 Hz]; 208.64 [d, CO, ² J(PC) = 11.83]
12	17.38 [d, Me(A), ¹ J(PC) = 53.48 Hz]; 17.78 [d, Me(B), ¹ J(PC) = 53.21 Hz]; 80.05 [d, COH, ¹ J(PC) = 52.89 Hz]; 127.28-141.13 [m, Ph]; 207.34 [d, CO, ² J(PC) = 9.97 Hz]
13	15.83 [d, Me ₂ P, ¹ J(PC) = 50.14 Hz]; 23.76 [d, Me, ² J(PC) = 8.96 Hz]; 70.24 [d, COH, ¹ J(PC) = 62.21 Hz]
14	15.34 [d, Me ₂ P, ¹ J(PC) = 50.11 Hz]; 20.45 [d, C ³ , ³ J(PC)= 10.04 Hz]; 24.97 [s, C ⁴]; 29.91 [d, C ² , ² J(PC)= 5.92 Hz]; 71.76 [d, COH, ¹ J(PC) = 63.32]

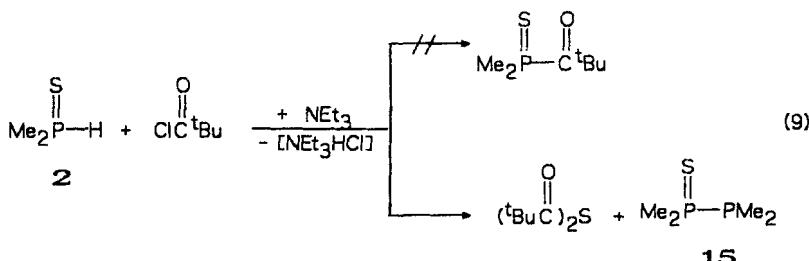
a. in (CD₃)₂SO; δ -Werte in ppm; s = Singulett; d = Dublett;

m = Multiplett

D/L-Form, vier Linien auf die *meso*-Form zurück. Die Resonanzen für die Ringkohlenstoffatome in **14** konnten durch Vergleich der Kopplungskonstanten untereinander zugeordnet werden (Tabelle V).

*Umsetzung von **2** mit Carbonsäurechloriden in Anwesenheit von Triethylamin*

Die Umsetzung von **2** mit Pivaloylchlorid in Gegenwart von NEt_3 lieferte nicht das Acylphosphinsulfid, sondern Tetramethyldiphosphinmonosulfid **15** (Gleichung (9)).

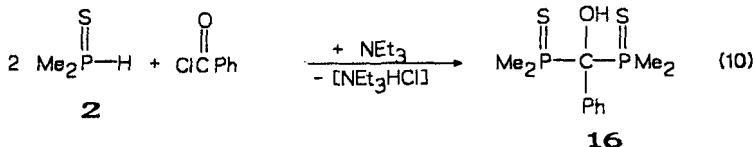


Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **15** entsprechen denen in der Literatur.^{28,29}

Zu den Tetraalkyldiphosphinmonosulfiden gelangt man in der Regel durch Reaktion von Dialkylchlorphosphinen mit dem entsprechenden Natriumsalz der Di-alkylthiophosphinigen Säure, wobei es je nach sterischem Anspruch der Alkylsubstituenten zur Bildung von Tetraalkyldiphosphinmonosulfiden oder Bis(di-alkylphosphin)sulfiden kommt.³⁰

Für die ungewöhnliche Bildung von **15** gemäß Gleichung (9) unter Beteiligung eines Carbonsäurechlorids gibt es bisher keine Beispiele. Über den Mechanismus der Reaktion können keine Aussagen gemacht werden.

2 reagierte mit Benzoylchlorid zum zweifach thiophosphorylierten Alkohol **16** (Gleichung (10)).



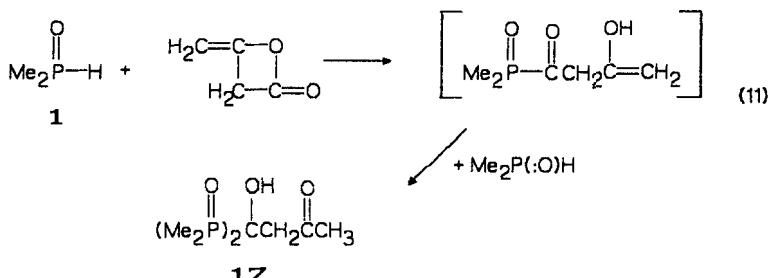
Offenbar ist das primär gebildete Acylphosphinsulfid so reaktiv, daß sofort ein zweites Molekül **2** an die CO-Gruppe addiert wird. Die Bildung von **15** wurde NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.

Die beiden $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppen sind nicht äquivalent; im ^1H -NMR-Spektrum wird für jede Gruppe ein Dublett, hervorgerufen durch ^{31}P -Kopplung gefunden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird jedoch nur ein Singulett gefunden.

Wahrscheinlich behindert die sterisch anspruchsvolle 'Bu-Gruppe die Bildung einer zu **16** analogen Verbindung, so daß **15** gebildet wird. Die schwach elektro-nenziehende Phenylgruppe, die zudem sterisch weniger anspruchsvoll ist, ermöglicht jedoch die Bildung des zweifach thiophosphorylierten Alkohols **16**.

Umsetzung von 1 mit Diketen

Diketen ist eine reaktive Verbindung³¹ und wurde bereits mit Dialkylphosphiten $(RO)_2P(O)H$ umgesetzt.³² Die Umsetzung von **1** mit Diketen im Molverhältnis 2:1 führte unter Ringöffnung des Diketens zu dem α -Hydroxy-bis(phosphinoxid) **17**.

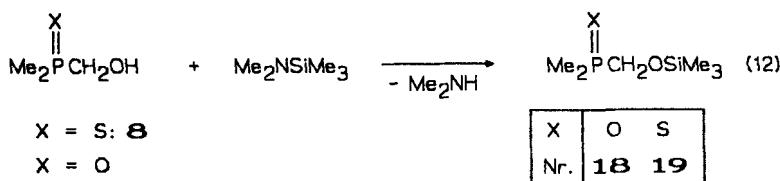


Der Zusatz von katalytischen Mengen Pyridin ermöglichte die Reaktion bei ca. 60°C. Auch Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 führten ausschließlich zur Bildung von **17**.

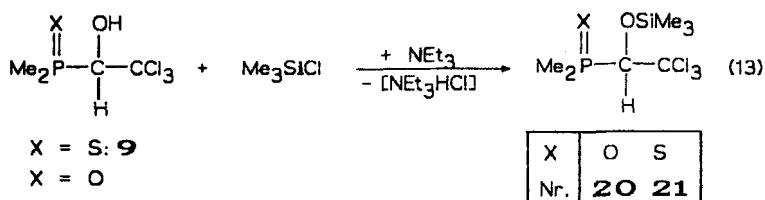
Trimethylsilylierung ausgewählter α -Hydroxy-phosphinoxide bzw. -sulfide

Um die α -Hydroxy-phosphinoxide in eine aktivierte Form zu überführen, sollten die Verbindungen trimethylsilyliert werden. Diese Verbindungen haben ein hohes synthetisches Potential, da die Si—O Bindung leicht spaltbar ist und die Me_3Si -Gruppe eine gute Abgangsgruppe darstellt. Außerdem können Umsetzungen protonenfrei durchgeführt werden.

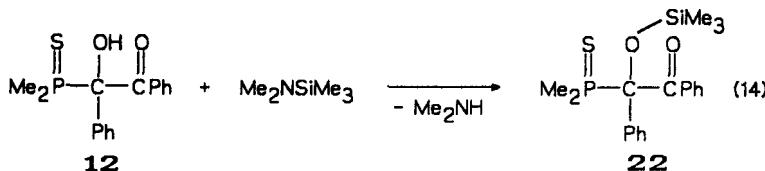
Die Trimethylsilylierung des (Hydroxymethyl)phosphinoxids⁹ bzw. -sulfids **8** mit Dimethylamino-trimethylsilan lieferte in guten Ausbeuten **18** und **19**.



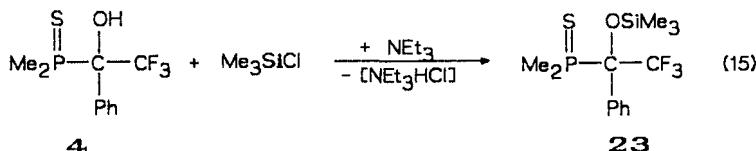
18 und **19** sind niedrig schmelzende, extrem hydrolyseempfindliche Feststoffe. Das α -trichlormethylsubstituierte Phosphinoxid bzw. -sulfid **9** wurden mit Chlor-trimethylsilan unter Einwirkung von Triethylamin in die entsprechenden Trimethylsilylether **20** und **21** übergeführt (Gleichung (13)).



Die Trimethylsilylierung von Verbindung **12** überführt den Alkohol in den Trimethylsilylether **22**. In dieser Verbindung ist die Trimethylsiloxy-Gruppe zu zwei Doppelbindungssystemen mit unterschiedlicher Donator-Fähigkeit benachbart (Gleichung (14)).



Die Umsetzung von **4** mit Chlortrimethylsilan unter Baseneinwirkung lieferte Verbindung **23** (Gleichung (15)):



Die Verbindungen **18–23** wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. Alle Verbindungen sind hydrolyseempfindliche Feststoffe.

TABELLE VI
 ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **18–23** in CDCl_3

Nr.	^{31}P δ	^1H δ, J
18	45.39	-0.09 [s, <u>Me₃Si</u>]; 1.25 [d, <u>Me₂P</u> , $^2J(\text{PH}) = 13.10$ Hz]; 3.56 [d, <u>CH₂</u> , $^2J(\text{PH}) = 7.17$ Hz]
19	39.19	-0.06 [s, <u>Me₃Si</u>]; 1.59 [d, <u>Me₂P</u> , $^2J(\text{PH}) = 13.20$ Hz]; 3.78 [d, <u>CH₂</u> , $^2J(\text{PH}) = 4.83$ Hz]
20	48.04	0.23 [s, <u>Me₃Si</u>]; 1.56 [d, <u>Me(A)</u> , $^2J(\text{PH}) = 12.75$ Hz]; 1.68 [d, <u>Me(B)</u> , $^2J(\text{PH}) = 13.28$ Hz]; 4.47 [d, <u>CH</u> , $^2J(\text{PH}) = 6.46$ Hz]
21	48.75	0.31 [s, <u>Me₃Si</u>]; 1.80 [d, <u>Me(A)</u> , $^2J(\text{PH}) = 12.85$ Hz]; 1.99 [d, <u>Me(B)</u> , $^2J(\text{PH}) = 13.25$ Hz]; 4.65 [d, <u>CH</u> , $^2J(\text{PH}) = 3.04$ Hz]
22	51.25	0.12 [s, <u>Me₃Si</u>]; 1.44 [d, <u>Me(A)</u> , $^2J(\text{PH}) = 12.22$ Hz]; 1.81 [d, <u>Me(B)</u> , $^2J(\text{PH}) = 12.97$ Hz]; 7.12-7.87 [m, <u>Ph</u>]
23	56.01	0.22 [s, <u>Me₃Si</u>]; 1.35 [d, <u>Me(A)</u> , $^2J(\text{PH}) = 12.51$ Hz]; 1.84 [d, <u>Me(B)</u> , $^2J(\text{PH}) = 12.77$ Hz]; 7.36-7.65 [m, <u>Ph</u>]

δ -Werte in ppm; s = Singulett; d = Dublett; m = Multiplett

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der Trimethylsilylether **18–23** entsprechen denen ihrer Hydroxy-Analoga (Tabelle VI).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden³³ getrocknet. NMR: Bruker AC-200 (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz; ^{19}F : 188 MHz; ^{31}P : 81 MHz). Als Standard dienten CDCl_3 (^1H , ^{13}C , intern), CFCl_3 (^{19}F , intern) und 85% H_3PO_4 (^{31}P , extern). Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die chemische Verschiebung ist 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.

*Umsetzung von Dimethylphosphinoxid **1** mit Trifluoracetophenon; Darstellung von [(1-Hydroxy-1-phenyl-1-trifluormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid **3**.* Zu einer Lösung von 10.0 g (128 mmol) **1** in 60 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 20 min 22.30 g (128 mmol) Trifluoracetophenon zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Ausbeute: 26.35 g (81.6%).

Fp.: 141°C. NMR-Daten in Tabelle I und II.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$ (252.14): Ber. C 47.63 H 4.79 P 12.28
 Gef. C 47.71 H 4.91 P 12.03

*Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid **2** mit Trifluoracetophenon; Darstellung von [(1-Hydroxy-1-phenyl-1-trifluormethyl)methyl]dimethylphosphinsulfid **4**.* Eine Lösung von 4.60 g (48 mmol) **2** in 50 ml Toluol wurde mit 8.51 g (48 mmol) Trifluoracetophenon versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum abkondensiert. Der ölige Rückstand kristallisierte bei –20°C und wurde aus 15 ml Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 9.1 g (70.7%).

Fp.: 69°C. NMR-Daten in Tabelle I und II.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{OPS}$ (268.22): Ber. C 44.77 H 4.51 S 11.96
 Gef. C 44.88 H 4.48 S 11.88

*Umsetzung von Dimethylphosphinoxid **1** mit Trifluoressigsäurehydrid; Darstellung von (Trifluoracetyl)dimethylphosphinoxid **5**.* Verbindung **1** (3.72 g; 47.6 mmol) wurde auf –196°C abgekühlt und mit 10.01 g (47.6 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde Trifluoressigsäure im Vakuum abkondensiert und der Rückstand mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert. Ausbeute: 7.93 g (95.7%).

Kp.: 40°C/0.001 mmHg. NMR-Daten in Tabelle I und II.
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_2\text{P}$ (174.03): Ber. C 27.60 H 3.47 P 17.79
 Gef. C 28.04 H 4.12 P 17.23

*Umsetzung von Dimethylphosphinoxid **1** mit Hexafluoraceton; Darstellung von [(1-Hydroxy-1,1-bis(trifluormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid **6**.* Zu einer Lösung von 4.35 g (55 mmol) **1** in 50 ml Dichlormethan in einem Bombenrohr mit Teflon®-Spindelhahn wurden 9.12 g (55 mmol) Hexafluoraceton bei –196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus 15 ml Diethylether/5 ml Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 10.25 g (76.4%).

Fp.: 112°C. NMR-Daten in Tabelle I und II.
 $\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_6\text{O}_2\text{P}$ (244.01): Ber. C 24.60 H 2.89 F 46.69
 Gef. C 24.86 H 2.98 F 46.00

*Umsetzung von (Hydroxymethyl)-dimethylphosphinoxid mit Formaldehyd; Darstellung von (Hydroxymethylmethoxy)-dimethylphosphinoxid **7**.* (Hydroxymethyl)-dimethylphosphinoxid⁹ (14.26 g; 132 mmol) wurde mit 3.96 g (132 mmol) Formaldehyd (als 40%ige wässrige Lösung) versetzt und auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden 200 mg Kaliummethylat zugesetzt, wobei sich die Reaktionsmischung stark erwärmte. Es wurde noch 3 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Der feste Rückstand wurde aus 15 ml Dichlormethan und 5 ml Methylcyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 14.73 g (80.8%); Fp.: 65°C.

$C_4H_{11}O_3P$ (138.09): Ber. C 34.78 H 8.02 P 22.42

Gef. C 33.80 H 8.35 P 21.88

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 200.1 MHz): δ 1.40 [d, Me_2P , $^2J(PH) = 12.86$ Hz]; δ 3.71 (d, CH_2P , $^2J(PH) = 4.03$ Hz); δ 4.60 [s, CH_2O]; δ 5.77 [s, br, OH]. ^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ 13.01 [d, Me_2P , $^1J(PC) = 66.87$ Hz]; δ 60.3 [d, CH_2P , $^1J(PC) = 85.22$ Hz]; δ 74.19 [s, OCH_2]. ^{31}P -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 81.0 MHz): δ 47.79 [s].

Massenspektrum: m/z (%) = 107 (4) [$M-CH_2OH$]⁺; 78 (100) [$Me_2P(O)H$]⁺; 77 (55) [Me_2PO]⁺; 63(65) [$MePOH$]⁺; 47 (20) [OCH_2OH]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Formaldehyd; Darstellung von (Hydroxymethyl)-dimethylphosphinsulfid 8. Formaldehyd (3.94 g; 131 mmol) als 40%ige wässrige Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und innerhalb von 20 min 12.35 g (131 mmol) 2 zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Wasser im Vakuum bei einer Ölbadtemperatur von maximal 80°C abkondensiert. Der ölige Rückstand wurde in 20 ml eiskaltes Aceton gegossen, wobei 8 nach kurzer Zeit kristallin ausfiel. Es wurden 14.15 g 8 isoliert.

Fp.: 43°C. NMR-Daten in Tabelle IV und V.

C_5H_9OPS (124.06): Ber. C 29.04 H 7.31 S 25.79

Gef. C 28.87 H 7.32 S 25.62

Massenspektrum: m/z (%) = 124 (100) [M]⁺; 64 (33) [$M-CH_2O$]⁺; 93 (27) [$M-CH_2OH$]⁺; 79 (12) [$M-CH_2O-Me$]⁺; 63 (8) [$M-CH_2OH-2Me$]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Chloral; Darstellung von [(1-Hydroxy-1-trichlormethyl)-methyl]dimethylphosphinsulfid 9. Zu einer Lösung von 10.9 g (116 mmol) 2 in 30 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 45 min 17.07 g (116 mmol) frisch destilliertes Chloral getropft. Nach kurzer Zeit fiel 9 als weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde noch 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 22.38 g (80.2%).

Fp.: 178°C. NMR-Daten in Tabelle IV und V.

$C_4H_8Cl_3OPS$ (240.41): Ber. C 20.01 H 3.36 P 12.90

Gef. C 19.93 H 3.36 P 12.80

Massenspektrum: m/z (%) = 240 (28) [M]; 205 (10) [$M-Cl$]; 93 (100) [Me_2PS]⁺; 79 (20) [$MeP(S)H$]⁺; 65 (20) [$P(S)H$]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Glyoxal; Darstellung von 1,2-Dihydroxyethylen-bis(dimethylphosphinsulfid) 10. 2 (4.50 g; 47.8 mmol) wurde innerhalb von 10 min 1.38 g (24 mmol) Glyoxal als 30%ige wässrige Lösung zugesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der ölichen Lösung wurde das Wasser im Vakuum abkondensiert und der Rückstand aus 15 ml Isopropanol umkristallisiert. Ausbeute: 5.35 g (90.6%).

Fp.: 186°C. NMR-Daten in Tabelle IV und V.

$C_6H_{16}O_2P_2S_2$ (246.28): Ber. C 29.25 H 6.55 S 26.05

Gef. C 29.29 H 6.50 S 25.86

Massenspektrum: m/z (%) = 246 (<1) [M]⁺, 152 (25) [$M-Me_2PSH$]⁺; 124 (15) [$M-Me_2PSH-CO$]⁺; 94 (100) [Me_2PSH]⁺; 79 (37) [$MePSH$]⁺; 63 (58) [PS]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Diacetyl; Darstellung von [(1-Acetyl-1-hydroxy-1-methyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 11. Zu einer Lösung von 9.80 g (104 mmol) 2 in 50 ml Aceton wurden innerhalb von 30 min 8.96 g (104 mmol) frisch destilliertes Diacetyl getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert und der ölige Rückstand zweimal aus 20 ml Diethylether umkristallisiert. Es wurden 16.30 g (87%) 11 isoliert.

Fp.: 83°C. NMR-Daten in Tabelle IV und V.

$C_6H_{13}O_2PS$ (180.21): Ber. C 39.98 H 7.27 S 17.80

Gef. C 40.21 H 7.12 S 17.80

Massenspektrum: m/z (%) = 180 (22) [M]⁺; 137 (7) [$M-MeCO$]⁺; 94 (100) [$Me_2P(S)H$]⁺; 93 (38) [Me_2PS]⁺; 86 (43) [$M-Me_2P(S)H$]⁺; 79 (41) [$MeP(S)H$]⁺; 43 (79) [$MeCO$]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Benzil; Darstellung von [(1-Benzoyl-1-hydroxy-1-phenyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 12. Eine Lösung von 5.70 g (60 mmol) 2 in 50 ml Dichlormethan wurde mit 12.73 g (60 mmol) Benzil versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum abkondensiert. Der feste Rückstand wurde zweimal aus 25 ml Diethylether umkristallisiert. Es wurden 15.9 g (87%) 12 isoliert.

Fp.: 77°C (Zers.). NMR-Daten in Tabelle IV und V.

$C_{16}H_{17}O_2PS$ (304.32): Ber. C 63.15 H 5.59 S 10.52

Gef. C 63.12 H 5.65 S 10.52

Massenspektrum: m/z (%) = 304 (3) [M]⁺; 210 (18) [M—Me₂P(S)H]⁺; 199 (8) [M—CO—Ph]⁺; 105 (100) [PhCO]⁺; 94 (25) [Me₂P(S)H]⁺; 77 (48) [Ph]⁺.

Darstellung von [(1-Hydroxy-1,1-dimethyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 13 und 1-Hydroxycyclohexyl-dimethylphosphinsulfid 14. Die Verbindungen wurden durch Umsetzung von 2 mit dem entsprechenden Keton dargestellt: 2 und das Keton wurden in Dichlormethan gelöst und 200 mg Kaliummethyllat zugesetzt. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und der Rückstand umkristallisiert.

Ansatz a: 10.10 g (107 mmol) 2 und 6.23 g (107 mmol) Aceton in 30 ml Dichlormethan; kristallisiert aus Diethylether. Ausb. 13: 14.00 g (85.9%).

Fp.: 53°C. NMR-Daten in Tabelle IV und V.

$C_5H_{13}OPS$ (152.18): Ber. C 39.45 H 8.60 S 21.07

Gef. C 39.10 H 9.00 S 21.42

Massenspektrum: m/z (%) = 152 (30) [M]⁺; 136 (3) [M—Me—H]⁺; 94 (100) [Me₂PSH]⁺; 59 (27) [MeC(:O)Me + H]⁺; 43 (46) [MeCO]⁺.

Ansatz b: 6.15 g (65 mmol) 2 und 6.41 g (65 mmol) Cyclohexanon in 35 ml Dichlormethan: kristallisiert aus Diethylether. Ausb. 14: 9.30 g (74.4%).

Fp.: 68°C. NMR-Daten in Tabelle IV und V.

$C_5H_{17}OPS$ (192.25): Ber. C 49.47 H 8.91 S 16.68

Gef. C 50.21 H 8.97 S 16.84

Massenspektrum: m/z (%) = 192 (7) [M]⁺; 98 (31) [M—Me₂PS]⁺; 94 (100) [Me₂PSH]⁺; 70 (12) [M—Me₂PS—CO]⁺; 55 (37) [H₂C=CH—C=O]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Pivaloylchlorid; Bildung von Tetramethyldiphosphin-monosulfid 15. Einer Lösung von 7.30 g (77 mmol) 2 in 200 ml Diethylether wurden 9.35 g (77 mmol) Pivaloylchlorid zugesetzt. Anschließend wurden innerhalb von 20 min 7.97 g (77 mmol) Triethylamin zugetropft und noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und ca. die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abkondensiert. 15 kristallisierte bei –30°C aus dieser Lösung aus. Ausbeute: 7.12 g (60.0%).

Die NMR-Daten und die physikalischen Konstanten stimmen mit denen in Literatur^{28,29} überein.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid 2 mit Benzoylchlorid; Darstellung von [(1-Hydroxy-1-phenyl)methoxy]bis-dimethylphosphinsulfid 16. Einer Lösung von 7.70 g (82 mmol) 2 in 200 ml Diethylether wurden bei 0°C 11.50 g (82 mmol) Benzoylchlorid zugesetzt. Dann wurden innerhalb von 15 min 8.29 g (82 mmol) Triethylamin zugetropft und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Triethylaminhydrochlorid wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 8.12 g (67.7%).

Fp.: 95°C (Zers.).

$C_{11}H_{18}OP_2S_2$ (292.31): Ber. C 45.19 H 6.20 S 21.93

Gef. C 45.66 H 6.35 S 22.05

¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 200.1 MHz): δ 1.75 [d, Me₂P(A), ²J(PH) = 12.78 Hz]; δ 1.88 [d, Me₂P(B), ²J(PH) = 12.78 Hz]; δ 5.12 [s, br, OH]; δ 7.36–8.48 [m, Ph]. ¹³C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 50.3 MHz): δ 19.86 [d, Me₂P(A), ¹J(PC) = 55.62 Hz]; δ 20.42 [d, Me₂P(B), ¹J(PC) = 56.07 Hz]; δ 73.69 [t, COH, ¹J(PC) = 47.19 Hz]; δ 128.95–134.67 [m, Ph]. ³¹P-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 81.0 MHz): δ 59.18 [s]. Massenspektrum: m/z (%) = 292 (7) [M]⁺; 199 (31) [M—Me₂PS]⁺; 105 (100) [PhCO]⁺; 94 (8) [Me₂PSH]⁺; 77 (37) [Ph]⁺.

Umsetzung von Dimethylphosphinoxid 1 mit Diketen; Darstellung von [(1-Hydroxy-1-propenoyl)methyl]bis-dimethylphosphinoxid 17. Eine Lösung von 6.05 g (77.5 mmol) 1 in 60 ml Toluol wurde mit 3.25 g (38.6 mmol) Diketen und 0.5 ml Pyridin versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf 60°C erwärmt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtigen Komponenten im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus einer Mischung von 25 ml Diethylether/15 ml Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 6.95 g (74.7%).

Fp.: 128°C.

$C_8H_{18}O_4P_2$ (240.16): Ber. C 40.00 H 7.55 P 25.79

Gef. C 39.68 H 7.34 P 26.11

¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 200.1 MHz): δ 1.57 [d, Me₂P(A), ²J(PH) = 12.31 Hz]; δ 1.61 [d, Me₂P(B), ²J(PH) = 12.91 Hz]; δ 2.25 [s, MeCO]; δ 2.97 [t, CH₂, ³J(PH) = 12.51 Hz]; δ 6.43 [s, br, OH]. ¹³C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 50.3 MHz): δ 14.51 [d, Me₂P(A), ¹J(PC) = 68.12 Hz]; δ 14.69 [d, Me₂P(B),

$^1\text{J}(\text{PC}) = 65.67 \text{ Hz}$; $\delta 32.30 [\text{s}, \underline{\text{Me}}]$; $\delta 41.55 [\text{s}, \underline{\text{CH}_2}]$; $\delta 75.20 [\text{t}, \underline{\text{COH}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 68.90 \text{ Hz}]$; $\delta 209.15 [\text{d}, \underline{\text{CO}}, ^2\text{J}(\text{PC}) = 6.06 \text{ Hz}]$. ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 81.0 Hz): $\delta 53.19 [\text{s}]$. Massenspektrum: m/z (%) = 225 (15) [$\text{M}-\text{Me}]^+$; 197 [$\text{M}-\text{Me}-\text{CO}]^+$; 163 (68) [$\text{M}-\text{Me}_2\text{PO}]^+$, 121 (100) [$\text{M}-\text{Me}_2\text{PO}-\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}]^+$; 78 (95) [$\text{Me}_2\text{POH}]^+$.

Umsetzung von (Hydroxymethyl)-dimethylphosphinoxid mit Dimethylamino-trimethylsilan; Darstellung von (Trimethylsiloxyethyl)-dimethylphosphinoxid 18. (Hydroxymethyl)-dimethylphosphinoxid⁹ (12.52 g, 115.8 mmol) wurde auf 95°C erwärmt und innerhalb von 30 min 13.60 g (115.8 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan zugetropft. Nach ca. 45 min war die Dimethylamin-Bildung beendet. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum abkondensiert. Der feste Rückstand wurde aus 30 ml Pentan umkristallisiert. Es wurden 19 g **18** (91%) isoliert.

Fp.: 35°C. NMR-Daten in Tabelle VI.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PSi}$ (180.24): Ber. C 39.98 H 9.50 P. 17.18

Gef. C 38.80 H 9.42 P 16.21

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta -1.26 [\text{s}, \underline{\text{Me}_3\text{Si}}]$; $\delta 12.99 [\text{d}, \underline{\text{Me}_2\text{P}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 68.24 \text{ Hz}]$; $\delta 60.47 [\text{d}, \underline{\text{CH}_2}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 89.19 \text{ Hz}]$.

Massenspektrum: m/z (%) = 180 (<0.1) [$\text{M}]^+$; 165 (22) [$\text{M}-\text{Me}]^+$; 150 (12) [$\text{M}-2\text{Me}]^+$; 135 (24) [$\text{M}-3\text{Me}]^+$; 78 (100) [$\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}]^+$; 77 (56) [$\text{Me}_2\text{PO}]^+$; 73 (34) [$\text{Me}_3\text{Si}]^+$; 63 (68) [$\text{MeP}(\text{:O})\text{H}]^+$.

Umsetzung von (Hydroxymethyl)-dimethylphosphinsulfid 8 mit Dimethylamino-trimethylsilan; Darstellung von (Trimethylsiloxyethyl)-dimethylphosphinsulfid 19. **8** (13.5 g; 108 mmol) wurde auf 70°C erwärmt und innerhalb von 20 min 12.75 g (108 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum abkondensiert. Die ölige Substanz schäumte dabei auf und erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde **19** zweimal mit je 5 ml Aceton gewaschen. Ausbeute: 17.35 g (82%).

Fp.: 42°C. NMR-Daten in Tabelle VI.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{OPSSi}$ (196.05): Ber. C 36.70 H 8.72 S 16.33

Gef. C 35.34 H 8.64 S 16.01

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta -0.89 [\text{s}, \underline{\text{Me}_3\text{Si}}]$; $\delta 16.93 [\text{d}, \underline{\text{Me}_2\text{P}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 54.41 \text{ Hz}]$; $\delta 64.67 [\text{d}, \underline{\text{CH}_2}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 70.42 \text{ Hz}]$.

Massenspektrum: m/z (%) = 196 (24) [$\text{M}]^+$; 181 (8) [$\text{M}-\text{Me}]^+$; 166 (17) [$\text{M}-2\text{Me}]^+$; 124 (100) [$\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}+\text{H}]^+$; 94 (68) [$\text{Me}_2\text{P}(\text{:S})\text{H}]^+$; 93 (60) [$\text{Me}_2\text{PS}]^+$; 73 (50) [$\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

Umsetzung von [(1-Hydroxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid⁹ mit Chlortrimethylsilan; Darstellung von [(1-Trimethylsiloxy-1-trichlormethyl)methyl]-dimethylphosphinoxid 20. Das Phosphinoxid (10.0 g; 44.3 mmol) wurde in einem Gemisch aus 150 ml Diethylether und 50 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und mit 4.81 g (44.3 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Anschließend wurden 4.49 g (44.3 mmol) Triethylamin innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, das Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus 30 ml Petrolether (30/40) umkristallisiert. Ausbeute: 8.82 g (67%).

Fp.: 87°C. NMR-Daten in Tabelle VI.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{PSi}$ (297.59): Ber. C 28.25 H 5.42 P 10.41

Gef. C 27.67 H 5.16 P 10.24

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta 0.38 [\text{s}, \underline{\text{Me}_3\text{Si}}]$; $\delta 15.64 [\text{d}, \underline{\text{MeP(A)}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 66.94 \text{ Hz}]$; $\delta 16.31 [\text{d}, \underline{\text{MeP(B)}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 71.24 \text{ Hz}]$; $\delta 84.54 [\text{d}, \underline{\text{CH}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 81.06 \text{ Hz}]$; $\delta 98.29 [\text{d}, \underline{\text{CCl}_3}, ^2\text{J}(\text{PC}) = 7.84 \text{ Hz}]$.

Massenspektrum: m/z (%) = 296 (<1) [$\text{M}]^+$; 281 (38) [$\text{M}-\text{Me}]^+$; 77 (98) [$\text{Me}_2\text{PO}]^+$; 73 (100) [$\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

Umsetzung von [(1-Hydroxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 9 mit Chlortrimethylsilan; Darstellung von [(1-Trimethylsiloxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 21. **9** (19.80 g; 82 mmol) wurde in einem Gemisch aus 300 ml Diethylether und 200 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde mit 8.90 g (82 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und innerhalb von 15 min 8.33 g (82 mmol) Triethylamin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt, das Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und die Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus 150 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 18.30 g (71%).

Fp.: 88°C. NMR-Daten in Tabelle VI.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{OPSSi}$ (313.65): Ber. C 26.80 H 5.14 S 10.22

Gef. C 27.06 H 5.27 S 10.27

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta 0.40 [\text{s}, \underline{\text{Me}_3\text{Si}}]$; $\delta 19.52 [\text{d}, \underline{\text{MeP(A)}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 57.47 \text{ Hz}]$; $\delta 22.39 [\text{d}, \underline{\text{MeP(B)}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 48.21 \text{ Hz}]$; $\delta 89.61 [\text{d}, \underline{\text{CH}}, ^1\text{J}(\text{PC}) = 61.17 \text{ Hz}]$; $\delta 98.69 [\text{d}, \underline{\text{CCl}_3}, ^2\text{J}(\text{PC}) = 9.82 \text{ Hz}]$.

Massenspektrum: m/z (%) = 312 (5) [M]⁺; 219 (7) [M—Me₂PS]⁺; 93 (95) [Me₂PS]⁺; 73 (100) [Me₃Si]⁺.

Umsetzung von [(1-Benzoyl-1-hydroxy-1-phenyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 12 mit Dimethylamino-trimethylsilan; Darstellung von [(1-Benzoyl-1-trimethylsiloxy-1-phenyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 22. Eine Lösung von 5.75 g (18.8 mmol) 12 in 20 ml Toluol wurde auf 60°C erhitzt und mit 2.92 g (25 mmol) Dimethylamino-trimethylsilan versetzt. Anschließend wurde noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abkondensiert und der feste Rückstand dreimal mit je 10 ml Petrolether (60/70) gewaschen. Ausbeute: 5.95 g (84%).

Fp.: 122°C. NMR-Daten in Tabelle VI.

C₁₉H₂₂O₂PSSi (376.32): Ber. C 60.61 H 6.69 S 8.51

Gef. C 60.82 H 6.87 S 8.83

Massenspektrum: m/z (%) = 376 (<2) [M]⁺; 361 (4) [M—Me]⁺; 283 [M—Me₂PS]⁺; 105 (34) [PhCO]⁺; 77 (28) [Ph]⁺; 73 (63) [Me₃Si]⁺.

Umsetzung von [(1-Hydroxy-1-phenyl-1-trifluormethyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 4 mit Chlortrimethylsilan; Darstellung von [(1-Trimethylsiloxy-1-phenyl-1-trifluormethyl)methyl]dimethylphosphinsulfid 23. Eine Lösung von 6.90 g (25 mmol) 4 in 150 ml Diethylether wurde mit 2.79 g (25 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Anschließend wurden innerhalb von 20 min 2.53 g (25 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h unter Rückfluss gekocht, das Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus 15 ml Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 6.37 g (74.9%).

Fp.: 54°C. NMR-Daten in Tabelle VI.

C₁₃H₂₀F₃OPSSi (340.37): Ber. C 45.87 H 5.92

Gef. C 46.17 H 6.19

Massenspektrum: m/z (%) = 340 (8) [M]⁺, 247 (77) [M—Me₂PS]⁺; 105 (100) [PhCO]⁺; 93 (25) [Me₂PS]⁺; 77 (22) [Ph]⁺; 73 (62) [Me₃Si]⁺.

DANK

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

REFERENZEN

1. L. A. Hamilton und P. S. Landis, in: *Organic Phosphorus Compounds*, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 4, S. 463, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
2. R. H. Williams und L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5418 (1952).
3. J. E. Griffiths und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1507 (1960).
4. J. E. Griffiths und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3442 (1962).
5. D. D. Magnelli, G. Tesi, I. V. Lowe und W. E. McQuistion, *Inorg. Chem.*, **5**, 457 (1966).
6. R. H. Williams und L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3411 (1955).
7. W. J. Bailey, W. M. Muir und F. Marktscheffel, *J. Org. Chem.*, **27**, 4404 (1962).
8. F. Seel und K. Rudolph, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **363**, 233 (1968).
9. H. J. Kleiner, *Liebigs Ann. Chem.*, 751 (1974).
10. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1249 (1966).
11. E. Lindner und H. Dreher, *Angew. Chem.*, **87**, 447 (1975).
12. A. B. Burg und K. Gosling, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2113 (1965).
13. E. Lindner und G. Frey, *Chem. Ber.*, **113**, 2769 (1980).
14. G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermeyer, *Chem. Ber.*, **112**, 763 (1979).
15. A. P. Stewart und S. Tripett, *J. Chem. Soc. C*, 1263 (1970).
16. E. Evangelidou-Tsolis, F. Ramirez, J. F. Pilot und C. P. Smith, *Phosphorus*, **4**, 109 (1974).
17. A. B. Bruker, E. I. Grinshtain und L. Z. Soborovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **36**, 1133 (1966).
18. A. F. Janzen und R. Pollitt, *Can. J. Chem.*, **48**, 1987 (1970).
19. A. F. Janzen und O. C. Vaidya, *Can. J. Chem.*, **51**, 1136 (1973).
20. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, in: *Topics in Phosphorus Chemistry* (Hrsg. M. Grayson, E. J. Griffith), Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, Band 5, S. 227ff.
21. W. J. Vullo, *J. Org. Chem.*, **33**, 3665 (1968).
22. S. E. Ellzey, W. J. Connick, G. J. Boudreaux und H. Klapper, *J. Org. Chem.*, **37**, 3453 (1972).
23. V. S. Abramov und N. I. D'yakonova, *Zh. Obshch. Khim.*, **38**, 1502 (1968).

24. V. S. Abramov, N. I. D'yakonova und V. D. Efimova, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 1971 (1969).
25. K. D. Berlin und G. B. Butler, *Chem. Rev.*, **60**, 243 (1960).
26. G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4751 (1960).
27. G. Peters, *J. Org. Chem.*, **27**, 2198 (1962).
28. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 275 (1962).
29. H. C. E. McFarlane, W. McFarlane und J. A. Nash, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 240 (1980).
30. V. L. Foss, P. L. Kukhminsterov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1054 (1982).
31. K. Tetsuzo, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 265 (1974).
32. A. N. Pudovik, A. A. Sobanov, I. V. Bakhtiyarova und M. G. Zimin, *Zh. Obshch. Khim.*, **53**, 2665 (1983).
33. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.