

This article was downloaded by:
On: 30 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>

KONFIGURATIONS- UND KONFORMATIONSBESTIMMUNG AN 1.3-OXAPHOSPHORINANEN

A. Zschunke^a; H. Meyer^a; E. Leissring^a; H. Oehme^a; K. Issleib^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Weinbergweg, DDR

To cite this Article Zschunke, A. , Meyer, H. , Leissring, E. , Oehme, H. and Issleib, K.(1978) 'KONFIGURATIONS- UND KONFORMATIONSBESTIMMUNG AN 1.3-OXAPHOSPHORINANEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 5: 1, 81 – 86

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069866

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069866>

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.

KONFIGURATIONS- UND KONFORMATIONSBESTIMMUNG AN 1.3- OXAPHOSPHORINANEN

A. ZSCHUNKE, H. MEYER, E. LEISSRING, H. OEHME und K. ISSLEIB

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 402 Halle/Saale, Weinbergweg,
DDR

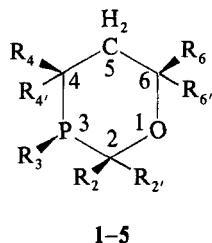
(Received March 17, 1978)

The diastereomers of substituted 1,3-oxaphosphorinanes prepared by cyclocondensation of suitable 3-hydroxyalkylphosphines with aldehydes were assigned by means of the ^{13}C - and ^{31}P -chemical shifts, the coupling constants $^1J(\text{P}-\text{C})$, $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{H})$, $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{C})$, $^3J(\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ and the paramagnetic shift of the protons. The conformational equilibrium is mainly controlled by the substituent on position 2. In the *trans-trans*-isomer of 4,4,6-trimethyl-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan we propose a participation of twist-boat-conformers.

Die Diastereomere und Konforme substituierter 1,3-Oxaphosphorinane, hergestellt durch Cyclokondensation geeigneter 3-Hydroxyalkylphosphine mit Aldehyden, wurden mit Hilfe von ^{13}C - und ^{31}P -chemischen Verschiebungen, der Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}-\text{C})$, $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{H})$, $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{C})$, $^3J(\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ sowie der paramagnetischen Verschiebungen der Protonen bestimmt. Die Lage der Konformerengleichgewichte hängt vorwiegend vom Substituenten in Position 2 ab. Im *trans-trans*-Isomeren des 4,4,6-Trimethyl-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan wird eine Beteiligung von Twist-Boot-Konformeren angenommen.

1,3-Oxaphosphorinane besitzen abhängig von der Anzahl und Anordnung der Substituenten neben dem inversionsstabilen Phosphoratom noch ein oder mehrere asymmetrische C-Atome und können deshalb in Form von jeweils zwei, vier oder mehr Diastereomeren auftreten. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, am Beispiel der 1,3-Oxaphosphorinane **1-5** mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie die relativen Konfigurationen der einzelnen Diastereomere zu bestimmen und Aussagen über die Konformerengleichgewichte zu erhalten.

Die Synthese der Verbindungen **1-5** erfolgt analog der früher mitgeteilten Verfahrensweise durch sauer katalysierte Cyclokondensation entsprechend substituierter sek.3-Hydroxyalkylphosphine mit Benzaldehyd (**1, 2, 4, 5**) bzw. Trimethylacetaldehyd (**3**).¹ Das zur Darstellung von **2** eingesetzte 3-Hydroxypropyl-tert.butylphosphin wird durch radikalische Addition des tert.-Butylphosphins an Allylalkohol gewonnen. 3-Hydroxy-1-methyl-propyl-phenylphosphin, welches mit Benzaldehyd **4** liefert, erhält man nach LiAlH_4 -Reduktion des durch Addition von Phenylphosphin an Crotonsäureäthylester zugänglichen 2-Äthoxycarbonyl-1-methyl-äthyl-phenylphosphins. Zur Darstellung von **5**



| Verb. | R ₂ | R _{2'} | R ₃ | R ₄ | R _{4'} | R ₆ | R _{6'} |
|-------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1c | Ph | H | Ph | H | H | H | H |
| 1t | H | Ph | Ph | H | H | H | H |
| 2c | Ph | H | t-Bu | H | H | H | H |
| 2t | H | Ph | t-Bu | H | H | H | H |
| 3c | t-Bu | H | Ph | H | H | H | H |
| 3t | H | t-Bu | Ph | H | H | H | H |
| 4cc | Ph | H | Ph | Me | H | H | H |
| 4ct | Ph | H | Ph | H | Me | H | H |
| 5cc | Ph | H | Ph | Me | Me | Me | H |
| 5tt | H | Ph | Ph | Me | Me | H | Me |

wird ein vergleichbarer Reaktionsweg beschritten, indem zunächst durch AIBN-initiierte Addition von Phenylphosphin an Mesityloxid das 3-Oxo-

TABELLE I
¹H- und ³¹P-NMR-Daten

| Verb. | Chemische Verschiebungen δ(ppm) | | | | | | | | Kopplungskonstanten J(Hz) | | | | | |
|-------|---------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | R ₂ | R _{2'} | R ₃ | R ₄ | R _{4'} | R ₅ | R ₆ | R _{6'} | ³¹ P | P—R ₂ | P—R _{2'} | P—R ₄ | P—R _{4'} | P—R ₃ |
| 1c | | 5,11 | | | | 1,75 | 4,00 | 3,32 | -22,6 | | 18,0 | | | |
| 1t | 4,45 | | | | | 1,75 | 3,30 | 3,96 | -33,7 | 5,7 | | | | |
| 2c | | 5,20 | 0,91 | | | | | | | | 16,0 | | 11,0 | |
| 2t | 4,38 | | 0,76 | | | | 3,40 | 4,00 | -13,7 | 5,7 | | | 10,5 | |
| 3c | 1,00 | 3,50 | | | | | 3,16 | 2,90 | -9,1 | 1,2 | 15,0 | | | |
| 3t | 3,62 | | | | | | 3,20 | 3,95 | -22,4 | 5,0 | 0 | | | |
| 4cc | | 5,26 | | 0,94 | | | | | -11,8 | | 17,8 | 15,3 | | |
| 4ct | | 5,39 | | | 1,56 | | | | -11,7 | | 19,5 | | 18,7 | |
| 5cc | | 5,43 | | 0,75 | 1,41 | 1,75 | 1,38 | 3,7 | -8,8 | | 18,8 | 12,8 | 18,0 | |
| 5tt | 5,26 | | | 1,02 | 1,10 | 1,75 | 3,70 | 1,26 | -8,1 | 5,3 | | 3,4 | 18,6 | |

¹H-NMR-Lösungsmittel: CDCl₃, ³¹P-NMR: Standard H₃PO₄, Lösungsmittel C₆D₆, Hochfeldverschiebung stets negativ.

1,1-dimethylbutyl-phenylphosphin bereitet wird. Das Keton wird durch Einwirkung von LiAlH₄ zu 3-Hydroxy-1,1-dimethylbutylphenylphosphin reduziert und dieses schließlich mit Benzaldehyd zu **5** cyclisiert.

Die Abtrennung von **1–4** aus den Reaktionsansätzen erfolgt durch Vakuumdestillation. Die so gereinigten Produkte sind Gemische jeweils zweier Diastereomere, d.h. von **4** wurden nicht alle möglichen Diastereomere gefunden und untersucht. **5** wird durch fraktionierte Kristallisation gereinigt, wobei die Isolierung zweier Isomere gelang (Schmp. 97–99 bzw. 115–118 °C), die sich als reine Diastereomere erwiesen. Reaktionsrohprodukte und Destillationsrückstände wurden nicht auf ihre Zusammensetzung untersucht, so daß keine Aussagen über einen stereospezifischen Reaktionsverlauf gemacht werden können.

Die ³¹P-NMR-Spektren dienen hauptsächlich dazu, die Anzahl der im untersuchten Gemisch enthaltenen Diastereomere zu bestimmen und Verunreinigungen (z.B. Oxidationsprodukte) zu erkennen.

Die im ¹H-NMR-Spektrum messbaren Kopplungskonstanten ²J(³¹P—C—¹H) und ³J(³¹P—C—CH₃) (vgl. Tabelle I) gestatten die Bestimmung der relativen Konfiguration am Phosphor und an einem benachbarten asymmetrischen C-Atom. Die Kopplungskonstante ²J(³¹P—C²—¹H) besitzt wegen der bekannten Winkelabhängigkeit^{2,3} für Diastereomere mit *cis*-Anordnung der 2,3-Substituenten größere Absolutwerte (16–20 Hz) als für 2,3-trans-Isomere (1–6 Hz). Auf diese Weise werden die Verbindungen **1**, **2** und **3** zugeordnet (vgl. Tabelle I). Eine Vorzeichenbestimmung ist nicht nötig, da für

große Absolutwerte der Kopplungskonstante *J*(P—C—H) > 15 Hz ausnahmslos positive Vorzeichen resultieren.

Das Protonensignal der Methylgruppe in 4-Stellung am 1,3-Oxaphosphorinan zeigt immer dann eine größere Aufspaltung durch die Kopplung mit dem Phosphorkern, wenn diese Methylgruppe *cis*-ständig zum Phosphorelektronenpaar angeordnet ist.^{4,5}

Von 4-Methyl-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan (**4**) läßt sich ein Gemisch zweier Diastereomere isolieren, die beide eine *cis*-Anordnung der Phenylgruppen in 2,3-Stellung aufweisen. Die größere Aufspaltung des 4-Methylsignals wird nun dem Diastereomer mit *trans*-Stellung von 4-Methylgruppe und Phenylrest am Phosphor (*cis*-Stellung zwischen Methylrest und freiem Elektronenpaar) zugeordnet. Das Diastereomer mit der kleineren Kopplungskonstante ³J(P—C—CH₃) hat dagegen *cis*-Stellung von C-4 und P-Substituenten. In den Tabellen I und II sind schon die ermittelten Zuordnungen berücksichtigt, dabei bedeuten z.B. in der Abkürzung **4ct** das erste *c* die *cis*-Stellung zwischen den Resten in 3- und 2-Stellung, das nachfolgende *t* die *trans*-Stellung zwischen den Resten C-3 und C-4.

Während die Bestimmung der relativen Konfiguration am Phosphor und dem C-2 in 4,4,6-Trimethyl-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan (**5**) wieder mit Hilfe der Kopplungskonstante ²J(P—C—H) möglich ist, gelingt die Bestimmung der relativen Konfiguration am Phosphor und dem C-6 (zweiter Buchstabe der Abkürzung in Tabelle I und II) nur mit einer qualitativen Konformationsanalyse.

TABELLE II
¹³C-NMR-Daten

| Verb. | Chemische Verschiebungen δ (ppm) | | | | | | | | Kopplungskonstanten J (Hz) | | | | | |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | C ² | C ⁴ | C ⁵ | C ⁶ | R ₄ | R _{4'} | R ₆ | R _{6'} | P-C ² | P-C ⁴ | P-C ⁵ | P-C ⁶ | P-R ₄ | P-R _{4'} |
| 1c | 80,9 | 22,0 | 20,2 | 71,1 | | | | | 24,5 | 15,6 | ~1,6 | ~0 | | |
| 1t | 86,2 | 23,8 | 25,4 | 71,0 | | | | | ~7,3 | 16,1 | 3,4 | 2,2 | | |
| 2t | 84,4 | 20,5 | 26,5 | 71,5 | | | | | 12,7 | 21,5 | 2,9 | 2,0 | | |
| 3c | 90,9 | 23,9 | 20,2 | 72,2 | | | | | 26,3 | 11,5 | 1 | 0 | | |
| 3t | 90,8 | 24,7 | 25,4 | 71,0 | | | | | 13,2 | ~20 | ~5 | 2,2 | | |
| 4cc | 81,2 | 28,8 | 29,2 | 70,6 | 18,0 | | | | 23,5 | 12,7 | <1 | <1 | 24,9 | |
| 4ct | 76,8 | 25,9 | 27,2 | 65,4 | | 19,2 | | | 28,0 | 13,2 | <1 | <1 | | ~10 |
| 5cc | 78,2 | 28,8 | 42,5 | 71,5 | 29,9 | 26,5 | 22,7 | | ~26,9 | 11,9 | 2,2 | <1 | 11,5 | 28,6 |
| 5tt | 77,8 | 30,6 | 48,8 | 72,0 | 23,1 | 30,6 | | 22,4 | ~7,0 | 18 | 7,7 | <1 | 5,5 | 22,7 |

Lösungsmittel: C₆D₆, Standard: TMS, Hochfeldverschiebung negativ.

Allerdings setzt auch die beschriebene Diastereomerenzuordnung voraus, daß im Konformerengleichgewicht der *cis*-Form die Konformeren mit kleinerem Diederwinkel zwischen freien Elektronenpaar und C²-H-Bindung stärker dominieren als im Konformerengleichgewicht der *trans*-Form.²

KONFORMATIONSBETRACHTUNG

Setzt man für **1–3** eine gegenüber der Wannenform größere Stabilität der Sesselform voraus,^{6,7,8} so liegen von jedem Diastereomer zwei Konformere im Gleichgewicht vor.

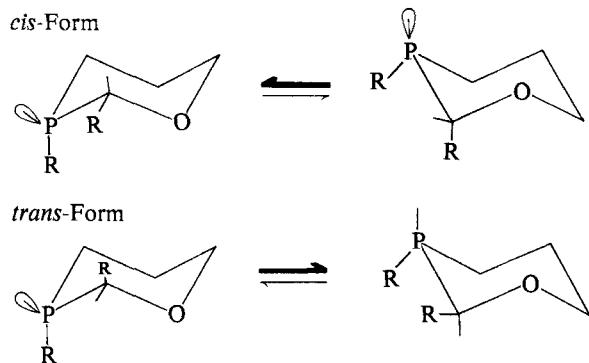


ABBILDUNG 1 Konformengleichgewichte von **1** und **3**

Wichtige Hinweise über die Lage des Konformerengleichgewichtes liefern die ¹³C-NMR-Daten.

Die kleinen Absolutwerte der Kopplungskonstanten $^2J(P-C^5) \leq 1.6$ Hz^{9,10} sprechen für eine Dominanz der Konformeren mit axialem

Substituenten am Phosphor in den *cis*-Formen von **1** und **3**. Für letztere tritt außerdem ein γ -Effekt^{11,12,13} (Hochfeldverschiebung des ¹³C-Signals) am C⁵-Kern und nicht am C⁶-Kern auf. Daraus lässt sich eine Wechselwirkung des axialen Restes am Phosphor mit einem axialen H-Atom am C⁵-Atom ableiten. Von den *trans*-Formen dürfte jeweils das Konformer mit diäquatorialen Substituenten im Gleichgewicht überwiegen (Abbildung 1).

In **4** deuten die kleinen Kopplungskonstanten $^2J(P-C^5) \leq 1$ Hz in beiden Diastereomeren auf eine axiale Anordnung des Substituenten am Phosphor hin. Daraus folgt in der *cis-trans*-Form (**4ct**) eine bevorzugte axiale Stellung der 4-Methylgruppe (Abbildung 2).

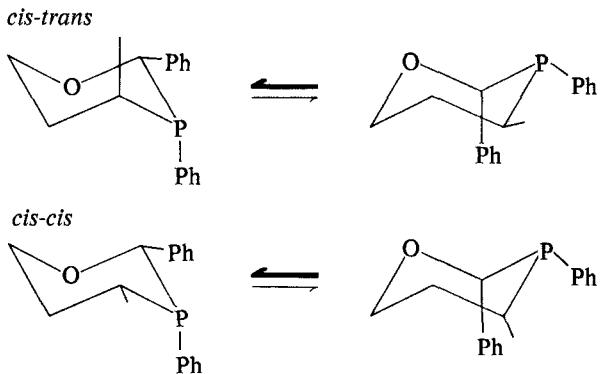


ABBILDUNG 2 Konformerengleichgewichte von **4**

Die Wechselwirkung der axialen Methylgruppe am C-4 mit den H-Atomen in 2- und 6-Stellung spiegelt sich in einem γ -Effekt der ¹³C-Verschiebungen von C², C⁶ und C⁵ wider.

In den bevorzugten Konformeren von **4cc** und **4ct** müßten bei ungestörter Sesselform die Diederwinkel zwischen freiem P-Elektronenpaar und C⁴-CH₃-Bindung gleich sein. Daß trotzdem Unterschiede in den Kopplungskonstanten ³J(P—C—CH₃) resultieren, die zur Bestimmung der relativen Konfiguration am Phosphor und C⁴ dienen, ist vor allem auf eine geringfügige Einebnung im Ringteil P—C⁴—C⁵ zurückzuführen. Die sich dadurch ergebende Differenz der Diederwinkel⁹ führt zu sehr unterschiedlichen Kopplungskonstanten ²J(P—C⁴—¹³CH₃) von *cis*- und *trans*-ständiger Methylgruppe im ¹³C-NMR-Spektrum. Damit hat man eine zusätzliche Möglichkeit der Diastereomerenzuordnung. An den beiden Diastereomeren von 4,4,6-Trimethyl-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan **5** wurden die mit Eu(fod)₃ induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_i der Protonen H-2, CH₃(4), CH₃(4') und CH₃(6) gemessen und gegen die an Dreiding-Modellen ermittelten Geometriefaktoren $G_i = R_i^{-3}$ ($3 \cos^2 \phi_i - 1$) dieser Protonen aufgetragen. Mit den Dreiding-Modellen wurden alle möglichen relativen Konfigurationen und alle Konformeren einschließlich der flexiblen Twist-Boot-Konforme simuliert.¹⁴

Für das Diastereomer **5cc** treten zu kleine Δ_i -Werte auf, die keine Auswertung zuließen. Die am anderen Diastereomer (**5tt**) gemessenen Δ_i -Werte ergaben jedoch eine lineare Abhängigkeit von den Geometriefaktoren G_i , die an Molekülmodellen mit *trans-trans*-Anordnung der Substituenten und mit Twist-Boot-Konformation gemessen wurden. Es ist daher auf eine beträchtliche Beteiligung eines Twist-Boot-Konformers im Konformerengleichgewicht von **5tt** zu schließen.¹⁵ Ein Überwiegen dieses Konformers gegenüber der Sesselform ist allerdings wegen des Näherungscharakters der Methode¹⁶ nicht anzunehmen. Man muß jedoch beachten, daß auch die Sesselform mit äquatorialen Substituenten in 2-, 3-, 4- und 6-Stellung und nur einer axialen Methylgruppe in 4-Position infolge der gauche-Wechselwirkung zwischen dem C-4-Methyl- und dem P-Phenylrest relativ gespannt ist.

Ein weiterer Hinweis auf eine beträchtliche Beteiligung eines Twist-Boot-Konformers in **5tt** folgt aus der starken Verbreiterung des ¹³C-Signals der Methylgruppen in 4-Stellung bei Abkühlung auf $T = 170$ K. Offensichtlich ist diese Verbreiterung auf eine Verlangsamung der Ringinversion zurückzuführen ($\Delta G^\ddagger \sim 3 \cdot 10^1$ kJ/mol).¹⁶ Bei untergeordneter Beteiligung eines anderen Konformers wäre nur eine geringfügige Verbreiterung des Signals zu erwarten. Weitere Informationen über bevor-

zugte Konformere in **5cc** und **5tt** liefert wieder die Kopplungskonstante ²J(P—C⁵) im ¹³C-NMR-Spektrum. In **5cc** dürfte ein Konformer mit axialem Phenylrest am Phosphor (²J(P—C⁵) = 2.2 Hz), in **5tt** Konformere mit äquatorialem Phenylrest am Phosphor (²J(P—C⁵) = 7.7 Hz) im Konformerengleichgewicht dominieren^{9,10,17} (Abbildung 3). Die axiale Stellung der Phenylgruppe in **5cc** zeigt sich auch in einem γ -Effekt der C⁵-Verschiebung.

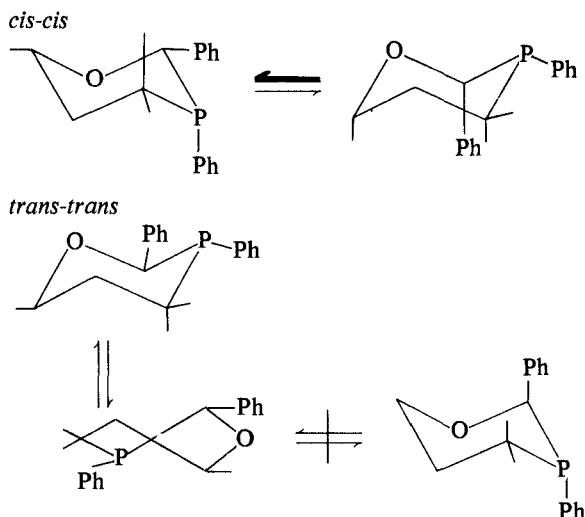


ABBILDUNG 3 Konformerengleichgewichte von **5**

Das von Dalling und Grant^{11,12} für Cyclohexanderivate angegebene Inkrementensystem zur Bestimmung der ¹³C-chemischen Verschiebungen läßt sich erstaunlich gut auf die 1,3-Oxaphosphorinane übertragen.¹⁶ Dabei folgt aus den sehr ähnlichen ¹³C-chemischen Verschiebungen am C⁶ in **5cc** und **5tt** in Vergleich zu **1c** und **1t**, daß die Methylgruppe am C⁶ sowohl in **5cc** als auch in **5tt** bevorzugt äquatorial angeordnet ist. Aus den Hinweisen auf ein bevorzugtes Konformer mit axialer Phenylgruppe in 3-Stellung und äquatorialer Methylgruppe in 6-Stellung leitet sich die *cis*-Stellung beider Reste in **5cc** ab. Analog ergeben sich aus der Konformationsbetrachtung die relativen Konfigurationen in **5tt**.

Signifikante Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-ständigen Substituenten in 2- und 3-Stellung zeigen sich auch in den Kopplungskonstanten ¹J(P—C²). Eine Vorzeichenbestimmung²¹ an den Verbindungen **1t**, **5cc** und **5tt** (siehe Tabelle II) liefert ein negatives Vorzeichen für diese Kopplungskonstanten.^{16,18}

TABELLE III
Experimentelle Daten zur Darstellung der 1,3-Oxaphosphorinane 2–5

| Verb. | Sdp. °C/mm Schmp. °C | Ausb. % | Summenformel (Molmasse) | Analysen in % | |
|------------|-------------------------|-----------------|---|---------------------------------|---|
| | | | | Ber. | Gef. |
| 2 | 140–42/4,5 | 50 | C ₁₄ H ₂₁ OP (236,3) | C: 71,17 H: 8,96 P: 13,11 | 68,40 8,77 13,45 |
| | 144–46/9 | 64 | C ₁₄ H ₂₁ OP | C: 71,17 H: 8,96 P: 13,11 | 72,80 9,36 13,04 |
| 4 | 131–40 | 69 | C ₁₇ H ₁₉ OP (270,3) | C: 75,54 H: 7,08 P: 11,46 | 76,12 6,83 11,57 |
| 5cc | 97–99 | 65 ^a | C ₁₉ H ₂₃ OP (298,4) | C: 76,49 H: 7,77 P: 10,38 | 77,00 ^a 7,95 ^a 10,36 ^a |
| 5tt | 115–18 | | | | |

^a Für Diastereomerengemisch.

Wir führen diese Differenzen auf unterschiedliche gauche-Wechselwirkung der Substituenten in 2- und 3-Stellung zurück. Infolge der stärkeren Einebnung der *cis*-Isomeren⁷ sollte hier die gauche-Wechselwirkung stärker sein, womit sich eine unterschiedliche Änderung der Kopplungskonstante ¹J(P–C²)¹³ erklären lässt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem VARIAN-HA 100 D-15-Spektrometer mit HMDS bzw. TMS als internes Lockmittel aufgenommen, die ³¹P-NMR-Spektren an dem gleichen Spektrometer bei 40,5 MHz mit P₄O₆ als externer Standard ($\delta_{P_4O_6} = +112,5$ ppm) und an einem BRUKER-HX 90-Spektrometer bei 36,43 MHz im FT-Mode. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER-HX 90-Spektrometer im FT-Mode, mit ¹H-Breitbandentkopplung und Deuteriumlock bei 22,63 MHz aufgenommen. Zur Zuordnung der ¹³C-Signale dienten partiell relaxierte Spektren der Impulsfolge $\pi \rightarrow \tau \rightarrow \pi/2 \rightarrow 5 T_1$ ($\tau = 5$ sec). Für die Tieftemperaturspektren wurde ein Stickstoff-Direktverdampfer benutzt, als Lösungsmittel wurde ein Gemisch CFCl₃ + CD₂Cl₂ ($v:v = 5:1$) eingesetzt. Die P-III-Verbindungen wurden in Argonatmosphäre unter Anwendung einer speziellen Arbeitstechnik hergestellt.¹⁹ Die Synthese von 1 wurde bereits mitgeteilt.¹

3-Hydroxypropyl-*tert*.butylphosphin

Einem siedenden Gemisch von 20,0 g *tert*.Butylphosphin und 13,0 g Allylalkohol werden portionsweise insgesamt 2,0 g Azobisisobutyronitril (AIBN) zugesetzt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° wird in Vakuum fraktioniert, Sdp. 205–207°, bzw. 90–92°/12 mm, Ausb. 6,4 g (24%).

C₇H₁₁OP (148,2) Ber. C 56,74; H 11,57; P 20,90.
Gef. C 56,13; H 11,89; P 20,30.

2-Äthoxycarbonyl-1-methyläthyl-phenylphosphin

Zu einer Lösung von 13,2 g Natrium-monophenylphosphid in 200 ml flüss. Ammoniak tropft man unter Rühren 11,4 g Crotonsäureäthylester, gelöst in 20 ml Äther. Anschließend wird festes NH₄Cl zugegeben, bis die Lösung farblos ist. Der Ammoniak wird abgedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Destillation erhält man 11,0 g (53%) des Phosphins, Sdp._{0,25} 134°.

C₁₂H₁₇O₂P (224,2) Ber. C 64,27; H 7,64; P 13,81.
Gef. C 63,95; H 7,83; P 13,68.

3-Hydroxy-1-methylpropyl-phenylphosphin

Zu einer Lösung von 1,0 g LiAlH₄ in 100 ml Äther werden bei Raumtemperatur 10,5 g 2-Äthoxycarbonyl-1-methyläthyl-phenylphosphin in 150 ml Äther getropft. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluß wird mit halbkonz. HCl zersetzt, die äther. Phase abgetrennt, eingeengt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, Sdp.₆ 144–146°, Ausb. 7,2 g (61%).

C₁₀H₁₅OP (182,2) Ber. C 65,92; H 8,29; P 16,99.
Gef. C 65,22; H 8,11; P 17,11.

3-Hydroxy-1,1-dimethylbutyl-phenylphosphin

Analog vorstehend werden 17,8 g 3-Oxo-1,1-dimethylbutyl-phenylphosphin²⁰ mit 1,7 g LiAlH₄ reduziert. Destillative Aufarbeitung liefert 8,0 g des 3-Hydroxyalkylphosphins (45%), Sdp._{7,5} 147–149°.

C₁₂H₁₉OP (210,2) Ber. C 68,55; H 9,11; P 14,73.
Gef. C 67,90; H 8,83; P 14,68.

1,3-Oxaphosphorinane 2–5

Die Darstellung von 2–5 erfolgte entsprechend der in¹ gegebenen Vorschrift (Einzeldaten siehe Tabelle III). Mit Ausnahme

von **5**, welches nach fraktionierter Kristallisation aus Methanol in der reinen *cis-cis*- und *trans-trans*-Form vorlag, wurden zur Untersuchung der 1,3-Oxaphosphorinane stets die Diastereomerengemische eingesetzt.

Dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- K. Issleib, H. Oehme und M. Scheibe, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.* **2**, 223 (1972); H. Oehme und E. Leißring, *Z. Chem.* **13**, 291 (1973).
- J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J.C.S. Chem. Commun.* **1968**, 1469; J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40.
- G. Mavel, *Annual Reports of NMR-Spektroscopy* (Pergamon Press, London, 1973), Vol. 5 B.
- A. Zschunke, A. Hauser und H. Oehme, *Z. Chem.* **13**, 310 (1973).
- A. Zschunke, H. Meyer und K. Issleib, *Org. Magn. Reson.* **7**, 470 (1975).
- A. T. McPhail, P. A. Luhan, S. I. Featherman und L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2126 (1972).
- S. I. Featherman und L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4349 (1975).
- R. F. Hudson und J. G. Verkade, *Tetrahedron letters* **1973**, 3231.
- S. I. Featherman und L. D. Quin, *Tetrahedron letters* **1973**, 1955.
- S. I. Featherman, S. O. Lee und L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **39**, 2899 (1974).
- D. K. Dalling und D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6612 (1967).
- D. K. Dalling und D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5318 (1972).
- D. G. Gorenstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 2254 (1977).
- J. E. Anderson, *Fortschr. Chem. Forsch.* **45**, 139 (1974).
- A. Zschunke, A. Hauser, H. Oehme und J. Tauchnitz, *Org. Magn. Reson.* **6**, 568 (1974).
- H. Meyer, Dissertation MLU Halle-Wittenberg, 1977.
- G. A. Gray, S. E. Cremer und K. L. Massi, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 2109 (1976).
- G. A. Gray und S. E. Cremer, *J.C.S. Chem. Commun.* **1974**, 451.
- G. Thomas, *Chemiker-Ztg.* **85**, 567 (1961).
- K. Issleib und P. v. Malotki, *J. prakt. Chem.* **312**, 366 (1970); *Phosphorus* **3**, 131 (1973).
- H. J. Jacobsen, T. Bundgaard und R. S. Hansen, *Mol. Phys.* **23**, 197 (1972).