

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>

### SYNTHESE, KONFIGURATION UND KONFORMATION ISOMERER 1,4-HETEROPHOSPHORINANE

Samir Samaan<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz

**To cite this Article** Samaan, Samir(1978) 'SYNTHESE, KONFIGURATION UND KONFORMATION ISOMERER 1,4-HETEROPHOSPHORINANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 1, 89 — 94

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647808069927

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069927>

### 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.

## SYNTHESE, KONFIGURATION UND KONFORMATION ISOMERER 1,4-HETEROPHOSPHORINANE

SAMIR SAMAAN

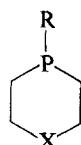
Institut für Organische Chemie der Universität, D 6500 Mainz

(Received October 26, 1978)

Die reinen isomeren 1,4-Heterophosphorinane (**5a-7a**) werden durch elektrochemische Reduktion der reinen stereoisomeren Salze (**2-4**) in hoher Ausbeute erhalten (Gl. 3). Die entsprechenden stereoisomeren Phosphine (**5b-7b**) mit umgekehrter Konfiguration am Phosphor werden durch Reduktion der entsprechenden Oxide (**11b-13b**) mit Phenylsilan hergestellt (Gl. 5). Letzte erhält man durch Alkalisplattung der 1,4-Heterophosphorinaniumsalze (**8-10**) (Gl. 4). (**11b**) und (**12b**) können aus dem jeweiligen Isomerengemisch durch Umkristallisieren mit hoher Isomerenreinheit isoliert werden. (**13b**) wird auf diese Weise nur in 80%-iger Isomerenreinheit erhalten. Die Konformations- und Konfigurationsbestimmung der 1,4-Heterophosphorinane wird  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch vorgenommen. Sowohl die vicinalen  $^3J_{\text{PC}}$ - als auch die  $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten zeigen eine Abhängigkeit von der Lage des freien Elektronenpaares am Phosphor.

The isomeric 1,4-hetero-phosphorinanes (**5a-7a**) were prepared by a cathodic cleavage of the corresponding salts (**2-4**) (Eq. 3). The alternative isomeric (**5b-7b**) with inverted configuration at phosphorus were obtained by reduction of the corresponding oxides (**11b-13b**) with phenylsilane (Eq. 5). The isomeric oxide were isolated in the alkaline cleavage of the 1,4-hetero-phosphorinanium salts (**8-10**) (Eq. 4). Recrystallization gave (**11b**) and (**12b**) in high isomeric purity. (**13b**) was only 80% isomeric pure. The conformation and configuration of the 1,4-heterophosphorinanes have been studied by means of  $^{13}\text{C}$  nmr spectroscopy. The vicinal  $^3J_{\text{PC}}$ - and the  $^4J_{\text{PH}}$ -coupling constants depend on the position of the electron pair at phosphorus.

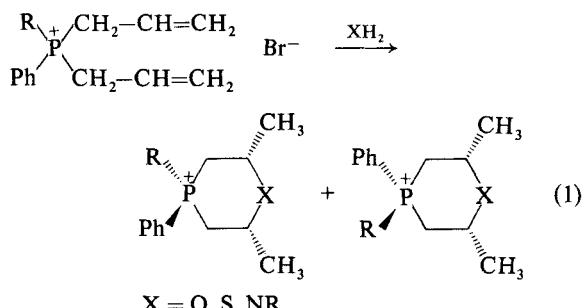
Cyclische Phosphine vom Typ A, 1,4-Heterophosphorinane, sind in der Literatur nur vereinzelt beschrieben worden.<sup>1-3</sup> Verbindungen des Typs (A) stellen tertiäre Phosphine dar, die in der Alkylkette ein anderes Donoratom tragen als Phosphor. Aus dieser Sicht könnten die 1,4-Heterophosphorinane für Übergangsmetall-Komplexe ein Bisligand-System darstellen, das für die Homogenkatalyse von Bedeutung ist.<sup>4</sup> Trägt der Ring (A) am Kohlenstoff Substituenten, so ist mit dem Auftreten von Stereoisomeren zu rechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wird über die Synthesen isomerenreiner 1,4-Heterophosphorinane berichtet. Außerdem wird mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eine Konfigurations- bzw. Konformationsbestimmung der hergestellten Heterocyclen vorgenommen.



(A) (X = O, S, NR)

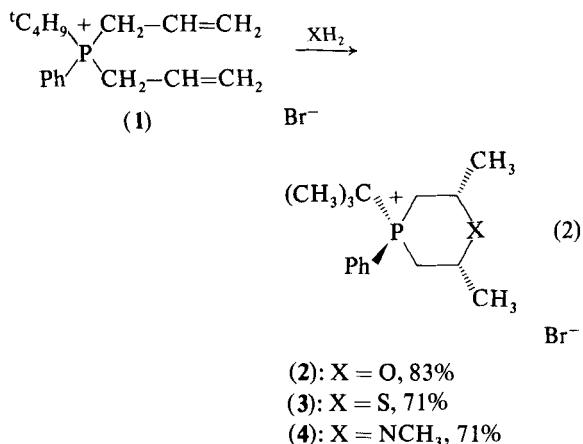
### *t*-2, *t*-6-Dimethyl-*r*<sub>a</sub>-4-phenyl-1,4-heterophosphorinane

Wie kürzlich berichtet wurde,<sup>3,5</sup> lassen sich quart. Diallylphosphoniumsalze durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge (bzw. wäßrigem tert.-Butylamin), Natriumhydrogensulfid oder prim. Aminen zu den entsprechenden 1,4-Heterophosphoriniumsalzen cyclisieren (Gl. 1):

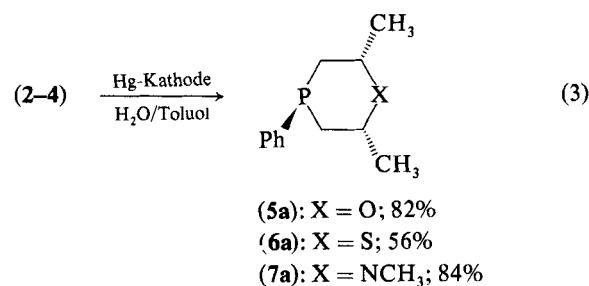


Die in der Sesselkonformation vorliegenden 1,4-Heterophosphoriniumsalze werden bei der Cyclisierung nach (1) mit hoher Selektivität als *cis*-2,6-

Dimethyl-Isomere mit bis-equatorialen Methylgruppen in der 2.6-Stellung gebildet.<sup>5</sup> Reine Isomere in Bezug auf die Konfiguration am Phosphor werden nach (1) immer dann erhalten, wenn der Phosphor einen tert.-Butylrest trägt, welcher dann eine equatoriale Position einnimmt<sup>5</sup> (Gl. 2).



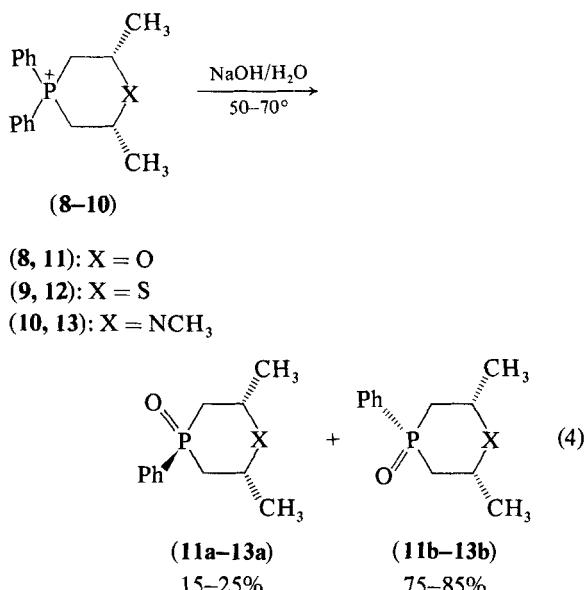
Bei der Umsetzung von (1) mit Methylamin entsteht neben (4) das entsprechende *trans*-2.6-Dimethyl-isomere (4a) in ~13% Ausbeute, das durch Umkristallisation (s. experimenteller Teil) abgetrennt werden kann. Nach L. Horner<sup>6</sup> kann die tert.-Butylgruppe am Phosphoniumzentrum elektrochemisch unter Erhalt der Konfiguration am Phosphor abgespalten werden. Unterwirft man die Salze (2–4) einer elektrochemischen Reduktion an der Quecksilberkathode,<sup>7</sup> so entstehen die 1.4-Heterophosphorinane (5a–7a) in guter bis sehr guter Ausbeute (Gl. 3):



### *c*-2, *c*-6-Dimethyl-*r*<sub>e</sub>-4-phenyl-1.4-heterophosphorinane

Die Herstellung der entsprechenden 1.4-Heterophosphorinane mit umgekehrter Konfiguration am Phosphor (5b–7b) ist aus den entsprechenden Salzen direkt nicht gelungen, da eine Trennung der gewünschten Salze in reine Isomere fehlschlug.

Die Alkalispaltung der *cis*-2.6-Dimethyl-4,4-diphenyl-1.4-heterophosphorinaniumsalze (8–10) liefert die entsprechenden Gemische an Phosphinoxide (11a–13a/11b–13b), in denen die Isomeren mit equatorialem Phenylrest (11b–13b) deutlich überwiegen (Gl. 4):

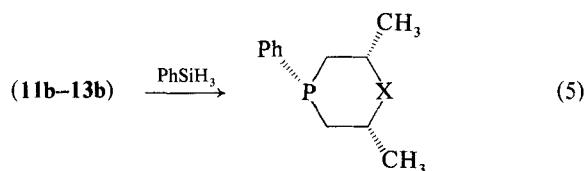


Bemerkenswert ist die deutlich höhere Stereospezifität der Alkalispaltung von (8–10) im Vergleich zur Spaltung von 4-Methyl- bzw. 4-tert.-Butyl-1,1-diphenylphosphorinaniumbromid.<sup>8</sup> Ob diese höhere Stereospezifität durch die Methylsubstituenten oder durch das Heteroatom (O, N, S) verursacht wird, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Durch Umkristallisation aus Benzol/Pentan bzw. Benzol/Petrolether können die Phosphinoxide (11b) und (12b) in über 95%-iger, (13b) in etwa 80%-iger Isomerenreinheit isoliert werden.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. In den Isomeren (11a–13a) werden die axialen Protonen in 2.6-Stellung durch den axialen Phenylrest um ca. 1 ppm in Vergleich zu denen in (11b–13b) abgeschirmt (s. Einzeldaten im experimentellen Teil). Um diese Zuordnung abzusichern, werden die isomeren Phosphinoxide (11a–13a) durch Oxydation der isomeren Phosphine (5a–7a) hergestellt. Da die Oxydation tertärer Phosphine unter Retention der Konfiguration am Phosphor abläuft,<sup>6</sup> stellt die Bildung von (11a–13a) aus (5a–7a) in über 90%-iger Ausbeute ein chemischer Beweis für die Konfiguration der Ausgangsphosphine dar.

Die Reduktion von (11b–13b) mit Phenylsilan<sup>9</sup> liefert unter Erhalt der Konfiguration am Phosphor die gewünschten 1.4-Heterophosphorinane (5b–7b) in guter Ausbeute (5):



(5b): X = O; 96%

(6b): X = S; 95%

(7b): X = NCH<sub>3</sub>; 68% (enthält ~20% 7a)

Es ist bekannt, daß die Alkylierung tertiärer Phosphine unter Retention der Konfiguration am Phosphor verläuft.<sup>6</sup> Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß die isomeren Phosphine (5a–7a) und (5b–7b) sich durch die Konfiguration am Phosphor unterscheiden. Ihre Alkylierung mit Benzylbromid liefert die entsprechenden reinen isomeren 1.4-Heterophosphorinaniumsalze<sup>5</sup> mit jeweils umgekehrter Konfiguration am Phosphor.

#### Konfigurations- und Konformationsbestimmung

Setzt man voraus, daß die Sesselkonformation der 1.4-Heterophosphorinaniumsalze<sup>5</sup> auch bei den

Phosphinen erhalten bleibt, so sollte eine Unterscheidung der Isomeren und eine qualitative Aussage über ein mögliches Konformerengleichgewicht auf Grund der  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante möglich sein.<sup>10–12</sup> Die Newman-Projektionen in Abbildung 1 zeigen, daß C-2 in (5b–7b) eine gauche-Position zum freien Elektronenpaar am Phosphor einnimmt. In (5a–7a) dagegen stehen

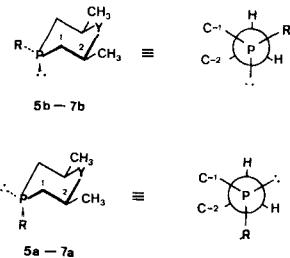


ABBILDUNG 1

C-2 und das freie Elektronenpaar antiperiplanar zueinander. Dies hat zur Folge, daß im ersten Fall eine  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 7 Hz und im anderen Fall von 0 Hz zu erwarten ist.<sup>11</sup> Die Daten der breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 1.4-Heterophosphorinane sind in Tabelle I zusammengefaßt. Wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, sprechen die Werte der  $^2J_{\text{PC}-2}$ -Kopplungskonstante von 5,9, 11,8 und 7,4 Hz in (5b–7b) und die nicht

TABELLE I

$^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebung (ppm, auf TMS bezogen) und P.C-Kopplungskonstanten (Hz, jeweils die untere Zeile) der 1.4-Heterophosphorinane (5–7); LM:  $\text{CDCl}_3$

	X	(5a–7a)			(5b–7b)			Ph			
		C-1	C-2	C-3	C-1	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>p</i> -C	NCH <sub>3</sub>		
(5b)	O	32,7 10,3	72,8 5,9	25,0 10,3	140,5 14,7	128,8 5,9	131,2 17,6	128,7 0 <sup>a</sup>	—		
(5a)	O	27,4 13,2	69,7 0 <sup>a</sup>	24,8 0 <sup>a</sup>	138,5 19,1	128,9 4,4	130,6 11,8	127,0 0 <sup>a</sup>	—		
(6b)	S	35,3 10,3	37,0 11,8	23,6 11,8	138,9 11,8	128,2 7,4	130,9 17,6	128,0 0 <sup>a</sup>	—		
(6a)	S	29,5 16,2	32,9 0 <sup>a</sup>	23,7 0 <sup>a</sup>	137,5 19,1	128,7 2,9	129,9 11,8	126,5 0 <sup>a</sup>	—		
(7b) <sup>b</sup>	NCH <sub>3</sub>	25,9 10,3	56,7 7,4	23,9 10,3	141,4 16,2	128,7 2,9	130,6 16,2	126,8 0 <sup>a</sup>	28,8		
(7a)	NCH <sub>3</sub>	21,3 11,8	53,7 0 <sup>a</sup>	23,7 0 <sup>a</sup>	139,6 20,6	128,7 2,9	130,6 13,2	126,9 0 <sup>a</sup>	28,2		

<sup>a</sup> bzw. nicht aufgelöst.

<sup>b</sup> Werte dem Spektrum des Gemisches aus (7a) und (7b) entnommen.

aufgelöste  $^2J_{PC}$ -Kopplung in (5a–7a) für die in Abbildung 1 angenommene Konfiguration bzw. Sesselkonformation, wobei das Konformerengleichgewicht auf der Seite der Konformeren mit bis-equatorialen Methylsubstituenten in der 2,6-Stellung liegt. Tabelle I zeigt außerdem, daß nicht nur die  $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstanten sondern auch die vicinalen  $^3J_{PC}$ -Kopplungskonstanten von der Lage des freien Elektronenpaars am Phosphor abhängen. Nur in (5b–7b), wo die equatoriale Methylgruppen (C-3 in Tabelle I) eine *trans*-Position zum freien Elektronenpaar am Phosphor einnehmen, findet man eine  $^3J_{PC}$ -Kopplungskonstante von 10,3–11,6 Hz. In den anderen Stereoisomeren (5a–7a) wird für die zum freien Elektronenpaar *cis*-ständigen Methylgruppen keine aufgelöste  $^3J_{PC}$ -Kopplung beobachtet. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die  $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstante eine analoge Abhängigkeit von der Position des freien Elektronenpaars am Phosphor zeigt, wie die vicinale P–C-Kopplungskonstante. In (5b–7b) wird für die Methylgruppen in der 2,6-Stellung eine  $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstante von 1,5 Hz gefunden. In (5a–7a) dagegen wird keine aufgelöste  $^4J_{PH}$ -Kopplung beobachtet. Weder bei den 1,4-Heterophosphorinanumsalzen<sup>5</sup> noch in den entsprechenden Oxiden<sup>13</sup> wird für die  $^3J_{PC}$ - und  $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstanten eine Abhängigkeit von der Konfiguration am Phosphor festgestellt.

Während die Absolutwerte der  $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstante beim Übergang von den Isomeren mit axialem Elektronenpaar am Phosphor (5b–7b) zu denjenigen mit equatorialem Elektronenpaar (5a–7a) generell abnehmen (s. die Werte für C-2, C-3, *o*-C und *m*-C in Tabelle 1), nehmen die Absolutwerte für die  $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstante zu (s. C-1 und Ph-1 in Tabelle 1).

Eine befriedigende Interpretation dieses konfigurativen Effekts auf die  $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstante, der auch bei Phosphorinanolen,<sup>10</sup> Phospholenen<sup>14</sup> und Phosphetanen<sup>15,16</sup> beobachtet wird, ist auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht möglich.

Der axiale Phenylrest in (5a–7a) verursacht generell eine Abschirmung der C-Atome in diesen Isomeren im Vergleich zu (5b–7b). In den quartären Salzen, die sich von (7a) und (7b) ableiten, konnte gezeigt werden, daß die Methylgruppen in der 2,6-Stellung einen abschirmenden  $\gamma$ -Effekt auf die *N*-Methylgruppe ausüben.<sup>5</sup> Ebenso übt die *N*-Methylgruppe einen  $\gamma$ -Effekt auf die C-1 Atome aus.<sup>5</sup> Es ist anzunehmen, daß diese abschirmenden  $\gamma$ -Effekte sich auch bei den Phosphinen (7a) und (7b) auswirken (s. Tabelle 1).

## EXPERIMENTELLER TEIL

60-MHz- $^1H$ -NMR-Spektren: Jeol-60, Bruker-HX 60: 22,63-MHz- $^{13}C$ -NMR-Spektren: Bruker-WH-90, breitbandentkoppelt. Bei allen Messungen diente TMS als innerer Standard. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Phosphoniumsalze (1–3), (4a) und (8–10) sind bereits beschrieben.<sup>5</sup>

### *r<sub>a</sub>-4-tert.Butyl-4-phenyl-1-, c-2, c-6-trimethyl-1,4-aza-phosphorinaniumbromid (4)*

0,05 mol (1) werden in 150 ml Wasser gelöst, mit 0,05 mol Methylamin versetzt und in verschlossenem Gefäß 100 h bei 80°C erhitzt. Anschließend wird zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in heißem Chloroform aufgenommen und heiß abfiltriert. Beim Kühlen kristallisiert (4) langsam aus (4a ist in Chloroform löslich). Man saugt ab und kristallisiert aus Ethanol/Ether dann aus Chloroform um. Ausb.: 71% d.Th.; Schmp. 235–236°C. Durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Natriumjodid wird (4) als Jodid isoliert und identifiziert. Schmp. 221–222°C (Ethanol)

$C_{17}H_{29}JP$  (405,3) Ber: C 50,38 H 7,21 N 3,46  
Gef: 50,73 7,38 3,26

Elektrolyse von (2), (3) und (4): Nach bekannten Verfahren<sup>7</sup> werden 0,05 mol (2), (3) bzw. (4) in Wasser/Toluol an der Quecksilberkathode bei 80–90°C reduziert.

Nach Abtrennung der Toluolphase wird diese über Natriumsulfat getrocknet und anschließend destilliert.

### *t-2, t-6-Dimethyl-r<sub>a</sub>-4-phenyl-1,4-Oxaphosphorinan (5a)*

Ausbeute: 82% d.Th.; Sdp.<sub>0,01</sub>: 67°C.

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 1,15, d (6H,  $^3J_{HH}$ : 6,5 Hz); 1,2–2,3, m (4H, Methylen); 3,3–4,0, m (2H; Methin); 6,95–7,55, m (5H, aromat.).

### *t-2, t-6-Dimethyl-r<sub>a</sub>-4-phenyl-1,4-thiaphosphorinan (6a)*

Ausbeute: 56% d.Th.; Sdp.<sub>0,05</sub>: 97–98°C.

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 1,25, d (6H;  $^3J_{HH}$ : 6,5 Hz); 1,55–2,6, m (4H, Methylen); 2,65–3,4, m (2H, Methin); 6,9–7,5, m (5H, aromat.).

### *r<sub>a</sub>-4-Phenyl-1-, t-2, t-6-trimethyl-1,4-azaphosphorinan (7a)*

Ausbeute: 84% d.Th.; Sdp.<sub>0,1</sub>: 94°C.

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 1,23, d (6H,  $^3J_{HH}$ : 6,5 Hz); 1,35–2,1, m (4H, Methylen); 2,16, s (3H, NCH<sub>3</sub>); 2,7–3,5, m (2H, Methin); 6,9–7,5, m (5H, aromat.).

### *Alkalispaltung von (8), (9) und (10)*

0,05 mol (8), (9) bzw. (10) werden mit 10%-iger Natronlauge in Wasser 3–4 h bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mehrmals mit Benzol extrahiert. Die über Natriumsulfat getrocknete benzolische Phase wird zur Trockene eingedampft. Beim Stehenlassen kristallisiert der Rückstand durch. Zur Bestimmung des Isomeren-Verhältnisses werden die Rohprodukte  $^1H$ -NMR-spektroskopisch vermessen.

*c-2, c-6-Dimethyl-4-oxo-*r*<sub>e</sub>-4-phenyl-1,4-oxaphosphorinan (11b)*

Aus. (8): Rohausbeute: 94% d.Th.; Schmp. 89–101°C. Es wird dann solange (3–4 mol) aus Benzol/Pentan umkristallisiert bis der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Ausbeute: 63%, d.Th.; Schmp. 124–125°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,33, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,75 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 3,0 Hz; 1,65–2,51, m (4H, Methylen); 3,93–4,73, m (2H, Methin); 7,25–8,05, m (5H, aromat.).

*c-2, c-6-Dimethyl-4-oxo-*r*<sub>e</sub>-4-phenyl-1,4-thiaphosphorinan (12b)*

Aus (9): Rohausbeute: 97% d.Th.; Schmp. 91–97°C; nach 3-maligem Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether

Ausbeute: 81% d.Th.; Schmp. 100–101°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,35, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,75 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 3,0 Hz); 1,63–2,55, m (4H, Methylen); 3,35–4,10, m (2H, Methin); 7,2–8,0, m (5H, aromat.).

*4-Oxo-*r*<sub>e</sub>-4-phenyl-1-, c-2, c-6-trimethyl-1,4-azaphosphorinan (13b) (enthält ca. 20% 13a)*

Aus (10): Rohausbeute: 96% d.Th.; Schmp. 92–105°C. Nach 5-maligem Umkristallisieren erhält man ein Gemisch aus (13b/13a) im Verhältnis 80/20 vom Schmp. 116–119°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ), (13b): 1,33, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 7,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 3,0 Hz); 1,5–2,3, m (4H, Methylen); 2,24, s (3H, NCH<sub>3</sub>); 3,33–4,1, m (2H, Methin); 7,4–8,1, m (5H, aromat.).

*Oxidation von (5a–7a)*

Unter Stickstoff werden 0,02 mol (5a), (6a) bzw. (7a) in 150 ml Aceton gelöst und mit 5%-igem Überschuß Wasserstoffperoxid unter Rühren und Kühlen versetzt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand umkristallisiert bzw. i. Vak. destilliert.

*t-2, t-6-Dimethyl-4-oxo-*r*<sub>a</sub>-4-phenyl-1,4-oxaphosphorinan (11a)*

Ausbeute: 96% d.Th.; Schmp. 93–94°C (Benzol/Petrolether).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,30, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,75 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 3,0 Hz); 1,6–3,05, m (4H, Methylen); 3,1–3,95, m (2H, Methin); 7,25–8,1, m (5H, aromat.).

*t-2, t-6-Dimethyl-4-oxo-*r*<sub>a</sub>-4-phenyl-1,4-thiaphosphorinan (12a)*

Ausbeute: 93% d.Th.; Sdp<sub>0,05–0,1</sub>: 158–166°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,30, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,75 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 3,0 Hz); 1,6–3,3, m (6H, Ringprotonen); 7,3–8,1, m (5H, aromat.).

*4-Oxo-*r*<sub>a</sub>-4-phenyl-1-, t-2, t-6-trimethyl-1,4-azaphosphorinan (13a)*

Ausbeute: 91% d.Th.; Sdp<sub>0,03</sub>: 148–151°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,30, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,75 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 3,0 Hz); 1,68–2,38, m (4 Hz, Methylen) 2,18, s (3H, NCH<sub>3</sub>); 2,5–3,3, m (2H, Methin); 7,3–8,0, m (5H, aromat.).

*Reduktion von (11b–13b) mit Triphenylsilan*

Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß werden 0,09 mol (11b), (12b) bzw. (13b) (enthält ~20% 13a) mit 0,06 mol

Phenylsilan vermischt und 6–24 h bei 80°C gerührt. Anschließend wird i.Vak. destilliert.

*c-2, c-6-Dimethyl-*r*<sub>e</sub>-4-phenyl-1,4-oxaphosphorinan (5b)*

Reaktionszeit: 6 h; Ausbeute: 96% d.Th.; Sdp<sub>0,05</sub>: 91–92°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,3, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 1,5 Hz); 1,5–2,3, m (4H, Methylen); 3,4–4,2, m (2H, Methin); 7,3–7,7, m (5H, aromat.).

*c-2, c-6-Dimethyl-*r*<sub>e</sub>-4-phenyl-1,4-thiaphosphorinan (6b)*

Reaktionszeit: 24 h; Ausbeute 95% d.Th.; Sdp<sub>0,1</sub>: 89–91°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,25, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 1,5 Hz); 1,4–2,5, m (4H, Methylen); 2,85–3,68, m (2H, Methin); 7,18–7,75, m (5H, aromat.).

**r*<sub>e</sub>-4-Phenyl-1-, c-2, c-6-trimethyl-1,4-azaphosphorinan (7b) (enthält ~20% 7a)*

Reaktionsdauer: 10 h; Ausbeute 68% d.Th.; Sdp<sub>0,01</sub>: 74°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) (7b): 1,3, dd (6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 6,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>: 1,5 Hz); 1,4–2,1, m (2H, Methylen); 2,65–3,35, m (2H, Methin); 2,2, s (3H, NCH<sub>3</sub>); 7,1–7,7, m (5H, aromat.).

Die Phosphine (5a–7a), (5b) und (6b) werden durch Versetzen mit mindestens molaren Mengen Benzylbromid in Acetonitril und 48-stündiges Stehenlassen bei Raumtemperatur in die entsprechenden Salze übergeführt und als solche identifiziert.<sup>5</sup>

**r*<sub>e</sub>-4-Benzyl-c-2, c-6-dimethyl-4-phenyl-1,4-oxaphosphorinaniumbromid aus (5a)*

Ausbeute: 91% d.Th.; Schmp. 225–226°C (Ethanol/Ether).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>BrOP (379,3) Ber: C 60,17 H 6,38  
Gef: 60,35 6,40

**r*<sub>e</sub>-4-Benzyl-t-2, t-6-dimethyl-4-phenyl-1,4-oxaphosphorinantiumbromid aus (5b)*

Ausbeute: 88% d.Th.; Schmp. 214–215°C (Ethanol/Ether).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>BrOP (379,3) Ber: C 60,17 H 6,38  
Gef: 60,53 6,37

**r*<sub>e</sub>-4-Benzyl-c-2, c-6-dimethyl-4-phenyl-1,4-thiaphosphorinaniumbromid aus (6a)*

Ausbeute: 82% d.Th.; Schmp. 258–259°C (Ethanol/Ether).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>BrPS (395,4) Ber: C 57,72 H 6,12  
Gef: 57,55 6,24

**r*<sub>a</sub>-4-Benzyl-t-2, t-6-dimethyl-1,4-thiaphosphorinantiumbromid aus (6b)*

Ausbeute: 78% d.Th.; Schmp. 234–236°C (Ethanol/Ether).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>Br (395,4) Ber: C 57,72 H 6,12  
Gef: 57,31 6,38

*r<sub>e</sub>-4-Benzyl-4-phenyl-1-, c-2, c-6-trimethyl-1,4-azaphosphorinaniumbromid (7a)*

Ausbeute: 76% d.Th.; Schmp. 222–223°C (Ethanol/Ether).

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>BrNP (392,3) Ber: C 61,23 H 6,94 N 3,57  
Gef: 61,44 6,81 3,76

LITERATUR

1. F. G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth*, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 1970).
2. P. Taves, *Angew. Chem.* **81**, 742 (1969); *Int. Ed. Engl.* **8**, 751 (1969).
3. S. Samaan, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3927.
4. A. J. Brich und D. H. Williamson, *Organic Reactions*, Vol. 4, 1 (1976), und dort zitierte Literatur.
5. S. Samaan, *Chem. Ber.* **111**, 579 (1978).
6. L. Horner, *Pure Appl. Chem.* **9**, 225 (1964).
7. L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961).
8. K. L. Marsi, J. F. Jaspersi, F. M. Llot und B. B. Kanne, *J. Org. Chem.* **42**, 1306 (1977).
9. K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4724 (1969).
10. S. I. Featherman und L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1955.
11. S. I. Featherman, S. O. Lee und L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **39**, 2899 (1974).
12. J. B. Lambert und S. I. Featherman, *Chem. Rev.* **75**, 611 (1975).
13. S. Samaan, unveröffentlicht.
14. J. J. Breen, S. I. Featherman, L. D. Quin und R. C. Stocks, *Chem. Commun.* **1972**, 658.
15. G. A. Gray und S. E. Cremer, *Chem. Commun.* **1972**, 367.
16. G. A. Gray und S. E. Cremer, *J. Org. Chem.* **37**, 3470 (1972).