

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>

### ZUR REAKTION VON ORGANODICHLORPHOSPHINEN MIT 1,2-DIOLEN

Wolf Jurgen Richter<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,

**To cite this Article** Richter, Wolf Jurgen(1981) 'ZUR REAKTION VON ORGANODICHLORPHOSPHINEN MIT 1,2-DIOLEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 10: 3, 395 — 400

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108077393

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077393>

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.

## ZUR REAKTION VON ORGANODICHLORPHOSPHINEN MIT 1,2-DIOLEN

WOLF JURGEN RICHTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1.

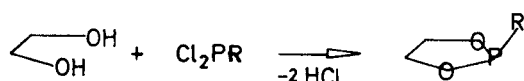
(Received October 13, 1980; in final form November 25, 1980)

Die Reaktion von Organodichlorphosphinen mit aliphatischen 1,2-Diolen in Abhängigkeit von der Basenkonzentration und den Substituenten wird untersucht; das Produktspektrum umfaßt neben 1,3,2-Dioxaphospholanen auch 2-Oxo-1,3,2-dioxaphospholane und Oxiphosphorane. Letztere lassen sich zum Hauptprodukt machen.

The reaction of phosphorus dichlorides with aliphatic 1,2-diols is studied. The range of products varies strongly with the concentration of the base and the organic substituents. In addition to 1,3,2-dioxaphospholanes the corresponding 2-oxo-1,3,2-dioxaphospholanes and oxiphosphoranes are also formed. Using proper conditions the latter may become the dominant product.

### EINLEITUNG

Die Umsetzung von Organodichlorphosphinen mit 1,2-Diolen bietet sich als allgemeiner synthetischer Zugang zu 2-organosubstituierten 1,3,2-Dioxaphospholanen an, wie in der Literatur beschrieben:<sup>1</sup>



Diese Verbindungen lassen sich auch gewinnen, wenn man zunächst das 2-halogensubstituierte Dioxaphospholan durch Umsetzung von Phosphortrihalogeniden mit 1,2-Diolen herstellt und dann mit einer Grignard-Verbindung umsetzt.<sup>2,3</sup>

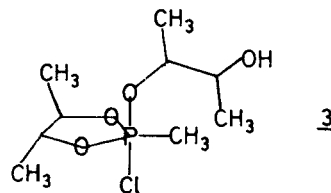
Wieber und Hoos berichten,<sup>4</sup> daß bei Umsetzung von Brenzkatechin mit Methyl- bzw. Phenyl-dichlorphosphin neben den erwarteten 1,3,2-Benzodioxaphospholanen als Nebenprodukte 2-Methyl- bzw. 2-Phenyl-2,2'-spirobi [1,3,2-benzodioxaphospholan] entstehen; diese Nebenreaktion wird begünstigt, wenn keine Base zugesetzt wird.

Wir fanden nun, daß auch aliphatische 1,2-Diole mit Dichlorphosphinen neben 1,3,2-Dioxaphospholanen analoge Spiroverbindungen sowie 2-Oxo-1,3,2-dioxaphospholane bilden können. Die Produktverteilung ist abhängig vom Substituenten am Phosphoratom, von der Basenkonzentration sowie von der Art des 1,2-Diols.

### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

#### Reaktion von Organodichlorphosphinen mit Butandiol-2,3

Bei der Reaktion von Organodichlorphosphinen mit der äquimolaren Menge Alkohol und Base erhält man Chlorphosphonigsäureester<sup>5</sup>  $\text{RPClOR}'$ . Bei der Verwendung von  $\text{MePCl}_2$  und Butandiol-2,3 als Alkohol fanden wir jedoch als isolierbares Produkt keinen Phosphonigsäurechloroester, sondern neben größeren Mengen Oligomeren als destillierbare Verbindung ca. 30% 2-Oxo-2,4,5-Trimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (1). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Destillats weist keine Signale im Bereich des dreibindigen Phosphors auf.<sup>6</sup> Als flüchtige Komponente konnte  $\text{MePH}_2$  sowie  $(\text{MeP})_5$ <sup>7</sup> im Destillat nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde auch 2,4,5-Trimethyl-2-chloro-2-oxo-(2-methyl-3-hydroxy-)propyl-1,3,2-dioxaphospholan (3) isoliert; diese Verbindung reagiert allerdings nicht mit Basen zur Spiroverbindung 2

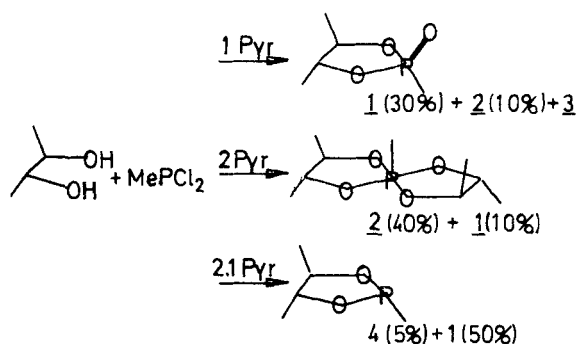


Ein Molverhältnis von Butandiol-2,3 :  $\text{MePCl}_2$  : Base von 1 : 1 : 2 liefert neben 10% 1 etwa 40%

eines Oxiphosphorans, das als 2,4,4',5,5'-Pentamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (**2**) identifiziert wird. Bei Verwendung von racemischem Butandiol-2,3 bilden sich Diastereomere, wobei das Verhältnis von racemischer zu meso-Verbindung wie 3 : 2 gefunden wird. Eine eindeutige Zuordnung ist durch  $^{31}\text{P}$ -NMR und GC möglich.

Erst ein ca. 10 proz. Überschuß von tert.-Base führt unter sonst gleichen Bedingungen zur Bildung von ca. 5 % 2,4,5-Trimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**4**) neben 50 % **1** und polymerem Rückstand.

Das folgende Schema faßt die Basenabhängigkeit der Reaktion zusammen:



Bei der Reaktion von Ethyldichlorphosphin mit (–)-Butandiol-2,3 und Pyridin finden wir bei einem Verhältnis von 1 : 1 : 2 ca. 60 % 2-Ethyl-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (**9**) neben etwa 5 % 2-Ethyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**7**); die entsprechende 2-Oxo-Verbindung (**8**) wird nur in Spuren gebildet.

Bei 10 proz. Basenüberschuß verschiebt sich das Verhältnis zu 20 % Dioxaphospholan und 40 % Oxiphosphoran (**9**); auch hier unterbleibt die Bildung von **8** weitgehend. Dies wurde u. a. durch direkte Synthese von **8** aus  $\text{EtPOCl}_2$  und Butandiol-2,3 sichergestellt. Wie bei der Reaktion von  $\text{MePCl}_2$  verbleiben etwa 50 % der eingesetzten Phosphorverbindung als hochviskoser, bräunlicher Rückstand. Bei Verwendung von racemischem Butandiol-2,3 erhalten wir allerdings etwa 10 % von **8** neben den diastereomeren Spiroverbindungen **9a** und **9b**, wobei ein racem/meso-Verhältnis von 5 : 3 gefunden wird. Zumindest bei Verwendung von Ethyldichlorphosphin führt die Verwendung von optisch aktivem Diol zu einem einheitlicheren Produktspektrum im Vergleich zum racemischen Diol.

Cyclohexyldichlorphosphin reagiert ähnlich wie  $\text{MePCl}_2$ : Bei einem Verhältnis der Reaktanden

von 1 : 2 finden wir zwischen 10–20 % 2-Cyclohexyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**10**) neben etwa gleichen Mengen (je ca. 25 %) von 2-Oxo-2-cyclohexyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**11**) und 2-Cyclohexyl-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (**12**); dabei wird auch die Bildung von Cyclohexylphosphin spektroskopisch nachgewiesen ( $\delta_p = -113.4$  ppm). Bei Basenunterschluß läßt sich die Spiroverbindung **12** als Hauptprodukt mit ca. 40 proz. Ausbeute neben **11** isolieren. Die Trennung der Komponenten **11** und **12** gelang nur für die optisch aktive Spiroverbindung durch Kristallisation.

Bei Verwendung von Phenyldichlorphosphin unterbleiben bei Basenüberschuß nahezu alle Nebenreaktionen, und 2-Phenyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**13**) wird in ca. 70 proz. Ausbeute erhalten; ein geringer Basenunterschluß (1 : 1 : 1.9) ermöglicht den Erhalt der Spiroverbindung (**15**) in ca. 30 proz. Ausbeute bezogen auf Phenyldichlorphosphin.

tert.-Butyldichlorphosphin führt in glatter Reaktion in etwa 90 proz. Ausbeute zum 2-tert.-Butyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (**16**); die Bildung der Spiroverbindung wird nicht beobachtet.

#### Reaktion von Organodichlorphosphinen mit Weinsäureester

Daß neben dem Organorest am Phosphor die Art des Diols ebenfalls das Produktspektrum beeinflusst, zeigt sich deutlich bei Verwendung von Weinsäurediethylester als Diolkomponente: Bei der Reaktion mit  $\text{MePCl}_2$  erhält man auch bei Variation der Basenkonzentration kein 1,3,2-Dioxaphospholan; selbst bei Basenüberschuß wird neben 2-Oxo-4,5-dicarbethoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**5**) nur 2-Methyl-4,4',5,5'-tetracarbethoxy-2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (**6**) in 50 proz. Ausbeute erhalten. Hier ähnelt  $\text{MePCl}_2$  in seiner Reaktivität am stärksten  $\text{PCl}_3$ , das mit Weinsäureestern kein 1,3,2-Dioxaphospholan liefert, sondern ausschließlich 2-Hydrido-tetraoxospirophosphorane<sup>8</sup> (Formel **6**,  $\text{X} = \text{H}$ ).

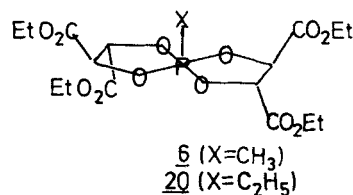
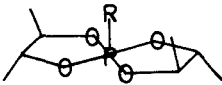
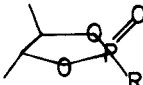
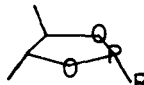


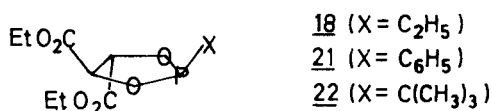
TABELLE I

<sup>31</sup>P-Chemische Verschiebung (ppm, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard) der Butandiol-2,3 Derivate

									(EtO) <sub>2</sub> PR
R	Verb.	δ <sub>P</sub>	Verb.	δ <sub>P</sub>	Verb.	δ <sub>P</sub>	δ <sub>P</sub>	δ <sub>P</sub>	
CH <sub>3</sub>	<b>2</b>	-15.1, -15.0 <sup>a</sup>	<b>1</b>	+41.4	<b>4</b>	+193.7 (+187.6) <sup>b</sup>	+177.0 <sup>c</sup>		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>9</b>	-13.7, -12.6	<b>8</b>	+48.4	<b>7</b>	+198.4 (+190.2)	+183.1		
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>12</b>	-13.8, -12.8	<b>11</b>	+45.6	<b>10</b>	+194.3 (+187.7)	+184.1		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>15</b>	-27.5, -26.8	<b>14</b>	+30.7	<b>13</b>	+166.8 (+160.9)	+154.4		
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		—	<b>17</b>	+52.6	<b>16</b>	+202.7 (+196.6)	+186.1		

<sup>a</sup> Die unterstrichenen Werte kommen den optisch aktiven Verbindungen zu.<sup>b</sup> Chemische Verschiebung der postulierten Dimeren.<sup>9</sup><sup>c</sup> Vergleichsverbindungen wurden aus RPCl<sub>2</sub>, EtOH und überschüssigem Pyridin hergestellt; 10 – 30%ige Lösungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Im Gegensatz dazu ergibt Ethyldichlorphosphin bei gleicher Reaktion neben Oligomeren ca. 50% 2-Ethyl-4,5-dicarbethoxy-1,3,2-dioxaphospholan (**18**) neben 35% der 2-Oxo-Verbindung (**19**) und 5% Spiroverbindung **20**. Basenuntersuchung führt zur verstärkten Bildung von **20**. Die Gemische erweisen sich als destillativ schwer trennbar.



Phenyl- und tert.-Butyldichlorphosphin geben in überwiegend glatter Reaktion u. guter Ausbeute 2-Phenyl-4,5-dicarbethoxy-1,3,2-dioxaphospholan **21** und 2-tert.-Butyl-4,5-dicarbethoxy-1,3,2-dioxaphospholan **22**.

#### Spektroskopische und physikalische Eigenschaften

Die synthetisierten 1,3,2-Dioxaphospholane riechen sehr unangenehm und rufen Übelkeit hervor, die 2-Oxo- und die Spiroverbindungen sind farb- und geruchlose Verbindungen.

Die Massenspektren der substituierten 1,3,2-Dioxaphospholane zeigen einen deutlichen Molekülpeak; der Basepeak ist in der Regel m/e = 55 (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), der nächst stärkere meist m/e = 44 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>+</sup>). Entsprechend werden M-55 und M-44

als charakteristische Fragmente gefunden. Ähnlich strukturierte Spektren liefern die 2-Oxo-Verbindungen sowie die Spiroverbindungen. Verbindungen, die sich vom Weinsäurediethylester ableiten, zeigen neben dem Molekülpeak und der m/e = 29 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) Abspaltung sehr komplexe Massenspektren.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 4,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphospholane liefern aufgrund der diastereotopen Methyl- und Methinprotonen ein AX<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>B-Spinproblem, das zusätzliche Aufspaltung durch Phosphorkopplung erfahren kann. So haben wir nur an einigen Beispielen das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum analysiert. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren liefern Signale im erwarteten Bereich,<sup>5</sup> jedoch sind die Signale zwischen 10 und 17 ppm zu tieferem Feld verschoben als die entsprechenden acyclischen Phosphonite (s. Tab. 1). Die spezifischen Drehungen der Dioxaphospholane zeigen große Unterschiede, was auf unterschiedliche Konformerenbildung schließen läßt. Die Spiroverbindungen mit ihrer größeren konformativen Starrheit zeigen höhere Drehungen, so für die Phenylverbindung **15** [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -38.7° und für die Ethylverbindung **9** [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -76.6°.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Es zeigt sich, daß die Reaktion von Organodichlorphosphinen mit 1,2-Diolen von zahlreichen Faktoren abhängt und einen komplexen Reaktionsverlauf nimmt:

1) Bei gleicher Basenkonzentration und Diolkomponente nimmt die Bildungstendenz zu 1,3,2-

Dioxaphospholanen in der Reihe  $\text{Me} < \text{Et} \approx \text{cycl. Hex.} < \text{Phenyl} < \text{tert. Butyl}$  zu und die Tendenz zur Ausbildung von Spiroverbindungen ab. Der Übergang von Butandiol-2,3 zu Weinsäureester verstärkt diesen Trend, so haben wir keinen Weg zur Synthese von 2-Methyl-4,5-dicarbethoxy-1,3,2-dioxaphospholan gefunden.

2) Bei Basenunterschluß wird die Bildung von Spiroverbindungen begünstigt, dabei bilden sich auch verstärkt 2-Oxo-Verbindungen. Dies ist auch im Einklang mit den Ergebnissen von Wieber und Hoos,<sup>4</sup> die eine verstärkte Bildung von Spiroverbindungen bei Basenunterschluß beschreiben, wobei  $\text{MePCl}_2$  in besserer Ausbeute reagiert als  $\text{PhPCl}_2$ . Allerdings wird die Bildung von 2-Oxoverbindungen nicht beobachtet.

3) Die Bildung von  $\text{RPH}_2$  bei der Reaktion—im Falle von  $\text{MePCl}_2$  auch die Bildung von  $(\text{MeP})_5$ —sowie von 2-Oxo-1,3,2-dioxaphospholanen und Tetraoxaphosphoranen ist mit einer komplex verlaufenden Disproportionierung im Einklang, die u. a. durch das Redoxpotential der Phosphorkomponente und des Diols bestimmt wird (Brenzkatechin vs. Butandiol); die Bestimmung der Redoxpotentiale könnte diese Frage klären.

Bei der Reaktion ist weiter zu berücksichtigen, daß die Anwesenheit von  $\text{HCl}$ , das nicht durch Basen abgefangen wird, Ringöffnungspolymerisation von 1,3,2-Dioxaphospholanen bewirkt.<sup>3</sup> Spuren von Wasser führen dagegen zu Dimeren (1,3,5,7-Tetraoxa-2,6-diphosphocanen).<sup>9</sup>

Wir haben deshalb die in fast allen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auftretenden Signale, 6–10 ppm zu höherem Feld verschoben als die der entsprechenden 1,3,2-Dioxaphospholane, diesen dimeren Spezies zugeordnet.

Mit der beschriebenen Reaktion lassen sich eine Reihe von optisch aktiven 1,3,2-Dioxaphospholanen darstellen sowie verschiedene Spirophosphorane, die vielfach nur stufenweise oxidativ aus Phosphoniten oder Dioxaphospholanen, und zwar entweder durch Umsetzung mit 1,2-Diketonen (Ramirez-Reaktion)<sup>10,11</sup> oder durch Reaktion mit Diethylperoxid und anschließendem Austausch der Alkoxygruppen mit 1,2-Diolen<sup>12</sup> zugänglich waren.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*t*-But $\text{PCl}_2$  und *c*-Hex $\text{PCl}_2$  wurden nach beschriebenen Methoden aus  $\text{PCl}_3$  und den entsprechenden Grignard-Verbindungen hergestellt;<sup>15</sup> die meisten von ihnen sind mittlerweile

käuflich (z. B. STREM CHEMICALS);  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$  und  $\text{PhPCl}_2$  wurden gekauft. Racemisches Butandiol-2,3 wurde von der Firma BAYER zur Verfügung gestellt; es enthält ca. 2% meso-Butandiol-2,3. D(–)-Butandiol-2,3 wurde von der Firma BURDICK & JACKSON, Muskegon, Mich., U.S.A., bezogen oder aus Weinsäure hergestellt.<sup>16</sup> Die Diole wurden durch Destillation über  $\text{BaO}$ , das Pyridin bzw. Triethylamin über  $\text{KOH}$  getrocknet. Die Umsetzungen erfolgten in trockenen Lösungsmitteln unter Argon.

80-MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie 32-MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WP-80; Massenspektren: CH-5; GC: Becker-Packard; Drehungen: Zeiss OLD 5. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

### Umsetzung von $\text{MePCl}_2$ mit Butandiol-2,3 und Pyridin(1:1:1)

0.26 mol Methylchlorphosphin wurden in 150 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt und eine Mischung von racemischem Butandiol-2,3 und Pyridin im Molverhältnis 1:1:1 bei Eiskühlung zugetropft. Nach 8 stündigem Rühren bei RT wurde über eine D-3-Fritte filtriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und der Ether abgezogen. Dieser enthält auch am Geruch erkennbar—Methylphosphin, das durch  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta_p$ : –164.2 ppm) charakterisiert wird. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert, man erhält 8.9 g Destillat mit  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 53–60°C (23% d. Th. bezogen auf  $\text{MePCl}_2$ ) neben hochviskosem Rückstand. Durch fraktionierte Destillation erhält man zwei Komponenten, wobei sich die höhersiedende mit  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 58–60°C und  $\delta_p$ : 41.4 ppm als 2-Oxo-2,4,5-trimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (1) erweist. Die Eigenschaften stimmen mit der in der Literatur beschriebenen Verbindung überein.<sup>14</sup> Die zweite Komponente mit  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 53–55°C wird als 2,4,4',5,5'-Pentamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (2) identifiziert.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_p$ : –15.1 und –15.0 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im Verhältnis 8:5 bei Verwendung von racemischem Butandiol; für (–)Butandiol-2,3 findet man  $\delta_p$ : –15.0 ppm. Somit kommt der Wert  $\delta_p$ : –15.1 ppm der meso-Verbindung 2b mit (4R, 5R, 4'S, 5'S) Konfiguration zu.  $[\alpha]_D^{20}$ : –52.3° (8, Benzol).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.4, m (2H, CH), 1.06, 1.0, 2d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.56, d (3H,  $\text{PCH}_3$ ,  $J_{\text{PH}}$ : 17.5 Hz). MS (m/e): 222, 207, 178 (Basepeak), 55.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$  (222.2) Ber.: C 48.64 H 8.61 P 13.9%  
Gef.: 48.24 8.45 14.1

$\lambda^5$ -2,4,5-Trimethyl-2-chloro-2-oxy-(2-methyl-3-hydroxi-)propyl 1,3,2-dioxaphospholan (3) Aus einem entsprechenden Ansatz mit  $\text{MePCl}_2$  und racemischem Butandiol wie oben wurden 13 g Destillat (ca. 88 mmol) mit 100 mmol  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  in Benzol versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 15 Min unter Rückfluß gekocht und dann langsam mit 200 ml 30%iger  $\text{NaOH}$  versetzt. Nach Beendigung der starken Gasentwicklung ( $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2$ ) wurde mit Benzol extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand destilliert  $\text{Sdp}_1$ : 115–120°C, 1.8 g,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_p$ : +30.0, +29.8, +29.3, +29.2, +28.6, +28.5 ppm (3:4:3:10:2:3).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 2.25, m (15H,  $\text{CH}_3$ ), 4.55, 4.02, 3.51, m (4H, CH), 4.3, s (1H, OH). Die NMR-Spektren lassen sich durch ein Isomerengemisch von verschiedenen pentakoordinierten Strukturen deuten. MS (m/e): 258, 241, 213, 123 (90%), 97, 55.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}$  (258.7) Ber.: C 41.78 H 7.79 P 11.9%  
Gef.: 41.42 7.79 11.2

(4R, 5R)(+)-2,4,5-Trimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (4) (Amid-Methode)<sup>13</sup> 38 mmol (–)-Butandiol-2,3 wurden in 50 ml abs. THF vorgelegt und auf Rückfluß erhitzt. Dazu wurde die äquimolare Menge  $\text{CH}_3\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ , hergestellt durch Einleiten von Dimethylamin in eine ätherische Lösung von  $\text{MePCl}_2$ ,<sup>17</sup> in 50 ml THF getropft, sodaß die Aminentwicklung gut kontrollierbar blieb. Nach 2 h wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne erst THF, dann (4R, 5R)(+)-2,4,5-Trimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (4) destilliert.  $\text{Sdp}_{760}$ : 133–135°C,  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : +30.3° (15, THF), 3.8 g (75% d.Th.)  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +193.7 ppm, dazu ein kleines Signal bei  $\delta_{\text{P}}$ : +187.6 ppm, das dem Dimeren zugeordnet wird.<sup>7</sup>  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.5, 3.3, 2q (2H, CH), 1.02, 2d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92, d (3H,  $\text{PCH}_3$ ,  $J_{\text{PH}}$ : 8 Hz), MS (m/e): 134, 119, 90, 55.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$  (134.12) Ber.: C 44.77 H 8.26 P 23.09%  
Gef.: 44.60 8.21 22.90

Aus dem gleichen Ansatz wurde als weitere Fraktion mit  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 53°C 0.8 g der Spiroverbindung 2 isoliert.  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : –52.3° (10.5, Benzol).

(4R, 5R)(–)-2-Athyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (7) (Molverhältnis 1:1:2.1) Man erhält in ca. 20%iger Ausbeute 7;  $\text{Sdp}_{15}$ : 55–56°C,  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : –11.5° (2, Benzol);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +198.4 ppm und +190.2 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.5 m (2H, CH) 1.06, m (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.3, m (2H,  $\text{CH}_2$ ) 0.91, m (3H,  $\text{CH}_3$ ); MS (m/e): 148, 119, 104, 65, 55:

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$  (148.1) Ber.: C 48.65 H 8.84 P 20.9%  
Gef.: 48.46 8.57 20.8

Als weitere Fraktion erhält man in 40%iger Ausbeute (4R, 5R, 4'R, 5'R)(–) - 2 - Äthyl - 4,4',5,5' - tetramethyl - 2,2'-spirobi [1,3,2-dioxaphospholan] (9);  $\text{Sdp}_{0.1}$ : 60–61°C,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : –12.6 ppm,  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.4, m (2H, CH), 1.06, 1.03, 2d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.9, m (2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.31, m (3H,  $\text{CH}_3$ );  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : +76.6° (13, Benzol); MS (m/e): 235 (M–H), 221, 207, 197, 165:

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  (236.2) Ber.: C 50.84 H 8.96 P 13.1%  
Gef.: 50.65 9.12 13.1

(4R, 5R)(–) - 2 - Oxo - 2 - äthyl - 4,5-dimethyl - 1,3,2 - dioxaphospholan (8) Diese Verbindung wird bei der Umsetzung von Äthylchlorphosphin mit Butandiol nur in geringen Mengen gebildet; zur Identifizierung wurde sie aus  $\text{EtPOCl}_2$  in Äther nach<sup>14</sup> hergestellt. Ausbeute: 84% d.Th.;  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 62°C,  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : –5.0° (8, Benzol);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : 48.4 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.95, 3.77, m (2H, CH,  $J_{\text{PH}}$ : Hz), 1.07, 1.00, 2d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66, m (2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $J_{\text{PH}}$ : 17.8 Hz), 0.98, d (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{PH}}$ : 19.5 Hz); MS (m/e): 164, 149, 136, 111.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$  (164.1) Ber.: C 43.91 H 7.98 P 18.87%  
Gef.: 43.85 7.90 18.85

(4R, 5R)(+) - 2 - cycl. Hexyl - 4,5 - dimethyl - 1,3,2 - dioxaphospholan (10) (Molverhältnis 1:1:2) Man erhält die Verbindung 10 in ca. 15%iger Ausbeute;  $\text{Sdp}_{0.1}$ : 102°C,  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : +5.0° (5, Toluol);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +194.3 ppm und +187.7 ppm,  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.5, 4.4, dq (2H, CH), 1.04, 1.03, d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6, m (11H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ); MS (m/e): 202, 119, 82, 55:

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$  (202.2) Ber.: C 59.39 H 9.47 P 15.32%  
Gef.: 59.34 9.37 15.20

Verbindung 10 läßt sich auch in guter Ausbeute aus dem Amid herstellen (Vergl. Darstellung von 4)

(4R, 5R)-2-Oxo-2-cycl. hexyl-4,5,-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholan (11) Die Verbindung wird in ca. 25%iger Ausbeute neben der Spiroverbindung 12 (s.u.) gebildet; sie konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden.  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 80 – 83°C,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +45.6 ppm; MS (m/e): 218, 165, 150, 137, 83, 55,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  (218.23).

(4R, 5R, 4'R, 5'R)(–) - 2 - cycl. Hexyl-4,4',5,5' - tetramethyl-2,2'-spirobi [1,3,2-dioxaphospholan] (12) Die Verbindung wird ebenfalls in ca. 25%iger Ausbeute neben 11 gebildet; aus einer solchen Mischung kristallisierte 12 nach längerem Stehen (ca. 2 Monate) aus.  $\text{Sdp}_{0.001}$ : 85°C, Schmp.: 42°C, farbl. Nadeln;  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : –76.6° (11, Benzol);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : –13.8 ppm, bei Verwendung des Racemats  $\delta_{\text{P}}$ : –13.8 und –12.8 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.56, 3.31, dq (2H, CH,  $J_{\text{HH}}$ : 9 Hz), 1.05, 1.03, 2d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6, m (11H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ); MS (m/e): 290, 275, 246, 207, 165, 137, 55:

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$  (290.3) Ber.: C 57.92 H 9.37 P 10.67%  
Gef.: 58.06 9.18 10.78

(4R, 5R)(+) - 2 - Phenyl - 4,5 - dimethyl - 1,3,2-dioxaphospholan (13) (Molverhältnis 1:1:2.1) Die Verbindung wird mit ca. 70%iger Ausbeute isoliert;  $\text{Sdp}_{15}$ : 75°C,  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : +35.3° (10, Toluol);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +166.8 ppm und +160.9 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.3, m (2H, CH), 0.96, m (6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.45, 7.07, m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); MS (m/e) 196, 141, 108, 77, 56:

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$  (196.2) Ber.: C 61.22 H 6.67 P 15.80%  
Gef.: 61.12 6.54 15.70

(4R, 5R) - 2 - Oxo - 2 - phenyl - 4,5 - dimethyl - 1,3,2 - dioxaphospholan (14) Die Verbindung wurde nicht in reiner Form erhalten und durch GC/MS-Kopplung charakterisiert;  $\text{Sdp}_{15}$ : ca. 140°C,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +30.7 ppm, MS (m/e): 212, 168, 157, 124, 55;  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$  (212.18)

(4R, 5R, 4'R, 5'R)(–) - 2 - Phenyl - 4,4',5,5' - tetramethyl - 2,2'-spirobi [1,3,2-dioxaphospholan] (15) (Molverhältnis 1:1:1.9) Die Verbindung wird in 30%iger Ausbeute erhalten;  $\text{Sdp}_{15}$ : 145°C,  $(\alpha)_{\text{D}}^{20}$ : –38.7° (11, Benzol);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : –27.5 ppm und bei Verwendung von racemischem Butandiol-2,3 –27.5 ppm und –26.8 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.55, 3.05, dq (2H, CH,  $J_{\text{HH}}$ : 8.5 Hz,  $J_{\text{P}}$ : 1.5 und 2.5 Hz), 0.93, 1.01, 2d (6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.2, m (3H, m- und p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.08, m (2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J_{\text{P}}$ : 14 Hz); MS (m/e): 284, 269, 240, 56 (90%):

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  (284.3) Ber.: C 59.15 H 7.45 P 10.89%  
Gef.: 58.91 7.34 10.90

(4R, 5R)(–) - 2 - tert. Butyl - 4,5 - dimethyl - 1,3,2-dioxaphospholan (16) (Molverhältnis 1:1:2.1) 0.14 mol tert. Butylchlorphosphin wurden in 100 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt und die äquivalente Menge (–)-Butandiol-2,3 und 0.294 mol Pyridin in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  unter starkem Rühren bei Eiskühlung eingebracht. Nach 14 stündigem Rühren bei RT wurde der Hydrochlorid-Niederschlag über eine D-3 Fritte abgetrennt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Der nach Abziehen des Lsgm. erhaltene Rückstand wurde i.V. destilliert; Ausbeute 18.4 g (74% d.Th.),  $\text{Sdp}_{15}$ : 38–40°C, Ausbildung farbloser Nadeln, die bei ca. 25°C schmelzen; das Racemat bleibt flüssig.  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}}$ : +202.7 ppm,  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 3.60, 3.48, 2q (2H, CH), 1.12, 1.03,

2d (6H, CH<sub>3</sub>), 0.92, d (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, J<sub>p</sub>: 11.6 Hz), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -36.7° (10, Decan); MS (m/e): 176, 132, 119, 88, **55**:

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P (176.2) Ber.: C 54.54 H 9.73 P 17.58 %  
Gef.: 54.61 9.61 17.49

(4R, 5R)(-) - 2 - Oxo - 2 - tert. butyl - 4,5 - dimethyl - 1,3,2-dioxaphospholan (**17**) Durch Oxidation von **16** mit trockenem O<sub>2</sub> in abs. Benzol erhält man die entsprechende 2-Oxo-Verbindung **17**. Sdp<sub>0.001</sub>: 82°C, <sup>31</sup>P-NMR: δ<sub>p</sub>: +30.7 ppm, <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 3.75, m (2H, CH), 0.95, 1.10, d (6H, CH<sub>3</sub>), 1.25, s (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -8.0° (5, Benzol); MS (m/e): 192, 136, 123, 92, 72, **57**:

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P (192.2) Ber.: C 49.98 H 8.91 P 16.12 %  
Gef.: 49.89 8.83 16.00

(4R, 5R) - 2 - Oxo - 2 - methyl - 4,5 - dicarbethoxy - 1,3,2 - dioxaphospholan (**5**) (Molverhältnis 1:1:2) Die Verbindung wurde in ca. 20%iger Ausbeute, bezogen auf MePCl<sub>2</sub>, erhalten; sie ließ sich bisher nicht frei von der Spiroverbindung **6** erhalten. Sdp<sub>0.001</sub>: 185–190°C, <sup>31</sup>P-NMR: δ<sub>p</sub>: +48.8 ppm, <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 5.2, 5.0, 2p (2H, CH, J<sub>HH</sub>: 4.5 Hz, J<sub>p</sub>: 11 und 13 Hz) 1.7, d (3H, PCH<sub>3</sub>, J<sub>p</sub>: 17.5 Hz); MS (m/e): 266, **193**, 165. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>P (266.19).

(4R, 5R, 4'R, 5'R')(-) - 2 - Methyl - 4,4',5,5' - tetracarbethoxy - 2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (**6**) Verbindung **6** wird neben **5** in ca. 40%iger Ausbeute gebildet, sie läßt sich durch Zugabe von Äther ausfällen und aus diesem umkristallisieren. Sdp<sub>0.001</sub>: 185–190°C, Schmp.: 86° (Et<sub>2</sub>O), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -24.0° (17, EtOH); <sup>31</sup>P-NMR: δ<sub>p</sub>: -0.7 ppm, <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 4.73, 4.55, 2p (2H, CH, J<sub>HH</sub>: 5.8 Hz, J<sub>p</sub>: 13.5 und 10.5 Hz), 2.87, d (3H, PCH<sub>3</sub>, J<sub>p</sub>: 17.5 Hz), 4.11, 4.10, 2p (8H, OCH<sub>2</sub>) 1.13, 1.10, 2t (12H, CH<sub>3</sub>); MS (m/e): 454, **381**, 267, 193, 163, 121:

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>P (454.4) Ber.: C 44.93 H 5.98 P 6.82 %  
Gef.: 45.06 5.83 7.05

(4R, 5R) - 2 - Ethyl - 4,5 - dicarbethoxy - 1,3,2-dioxaphospholan (**18**) (4R, 5R) - 2 - Oxo - 2 - ethyl - 4,5 - dicarbethoxy - 1,3,2-dioxaphospholan (**19**) und (4R, 5R, 4'R, 5'R')-2-Ethyl-4,4',4'-carbethoxy-2,2'-spirobi[1,3,2-dioxaphospholan] (**20**) wurden nur als Gemisch erhalten, das bisher nicht vollständig getrennt werden konnte. <sup>31</sup>P-NMR: δ<sub>p</sub>: +214.5 ppm (**18**), +54.6 ppm (**19**), +1.8 ppm (**20**), MS (m/e): 468 (**20**), 264 (**18**) 280 (**19**), 235, 207, 191, 179, 135.

(4R, 5R)(-) - 2 - Phenyl - 4,5 - dicarbethoxy - 1,3,2 - dioxaphospholan (**21**) Molverhältnis 1:1:2.1 Ausbeute 78% d.Th., Sdp<sub>0.001</sub>: 145°C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -70.3° (8, Benzol); <sup>31</sup>P-NMR: δ<sub>p</sub>: +181.9 ppm, <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 4.8, m (2H, CH), 4.1, 4.25, 2q (4H, CH<sub>2</sub>), 0.8, m (6H, CH<sub>3</sub>), 2.8, m (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); MS (m/e): 312,

283, 239, **211**, 153, 141, 71 (80%):

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>P (312.3) Ber.: C 53.85 H 5.49 P 9.92 %  
Gef.: 53.61 5.40 9.81

(4R, 5R)(-) - 2 - tert. Butyl - 4,5 - dicarbethoxy - 1,3,2 - dioxaphospholan (**22**) (Molverhältnis 1:1:2.1) Ausbeute 85% d.Th.; Sdp<sub>0.001</sub>: 135°C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -3.9° (12, Toloul); <sup>31</sup>P-NMR: δ<sub>p</sub>: +217.9 ppm; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 4.95, 4.74, 2d (2H, CH, J<sub>HH</sub>: 8 Hz, J<sub>p</sub>: 3.5 Hz), 4.02, 4.00, 2q (4H, CH<sub>2</sub>), 0.99, m (6H, CH<sub>3</sub>), 0.91, d (9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, J<sub>p</sub>: 12.5 Hz); MS (m/e): 292, 263, 235, 207, 121, **57**:

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>P (292.3) Ber.: C 49.31 H 7.24 P 10.59 %  
Gef.: 49.30 7.18 10.45

## LITERATUR

1. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 5, 23 (1973), J. Wiley and Sons, New York.
2. H. J. Lucas, F. W. Mitchell, Jr., und C. N. Scully, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5494 (1950).
3. T. Mukaiyama, T. Fujisawa, Y. Tamura, und Y. Yokota, *J. Org. Chem.*, **29**, 2572 (1963).
4. M. Wieber und W. R. Hoos, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5333 (1968), sowie *Mh. Chem.*, **101**, 776 (1970).
5. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4, 268 (1972), J. Wiley and Sons, New York.
6. *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, by H. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark, und J. R. van Wazer, J. Wiley Editors (1967).
7. J. B. Allrand, D. Gagnaire, und J. B. Robert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6498 (1973).
8. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues, und R. Wolf, *Phos. and Sulf.*, **6**, 435 (1979).
9. J. P. Dutasta, A. C. Guimares, J. Martin, und J. B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 1519 (1975).
10. F. Ramirez, *Synthesis*, **5**, 90 (1974).
11. A. Munoz, B. Garrigues, und R. Wolf, *Phos. and Sulf.*, **4**, 47 (1978).
12. B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell, und D. W. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4004 (1971).
13. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2667 (1963).
14. A. F. McKay, R. O. Braun, und G. R. Vavasour, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5540 (1952).
15. O. Behrens, Dissertation Bochum 1973.
16. D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, Chr. Nüssler, Hoc-An Oei und M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 301 (1977).
17. DAS. 1098940 (1959), Farb. Bayer, Efr.: R. Schliebs.