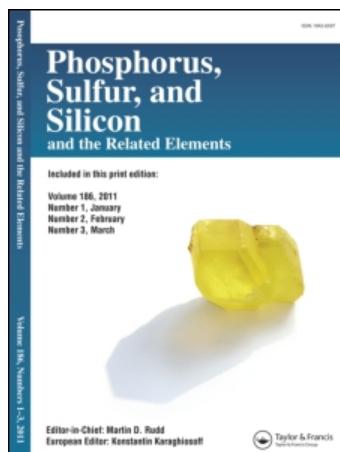


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 58.¹ EINE DIREKTE KERNPHOSPHORYLIERUNG 7,7- BIS-PHOSPHORYLIERTER CHINONMETHIDE MIT TRIVALENTEN P-H-VERBINDUNGEN UNTER C-C-SPALTUNG

Hans Gross^a; Iris Keitel^{ab}; Burkhard Costisella^{ab}

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin, BRD ^b Leopold Horner in Dankbarkeit, Geburtstag

To cite this Article Gross, Hans , Keitel, Iris and Costisella, Burkhard(1991) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 58.¹ EINE DIREKTE KERNPHOSPHORYLIERUNG 7,7- BIS-PHOSPHORYLIERTER CHINONMETHIDE MIT TRIVALENTEN P-H-VERBINDUNGEN UNTER C-C-SPALTUNG', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 62: 1, 35 — 45

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108034456

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108034456>

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.

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 58.¹ EINE DIREKTE KERNPHOSPHORYLIERUNG 7,7-BIS-PHOSPHORYLIERTER CHINONMETHIDE MIT TRIVALENTEN P-H-VERBINDUNGEN UNTER C-C-SPALTUNG

HANS GROSS, IRIS KEITEL und BURKHARD COSTISELLA
Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, 0-1199 Berlin, BRD

Leopold Horner in Dankbarkeit zum 80. Geburtstag

(Received May 8, 1991)

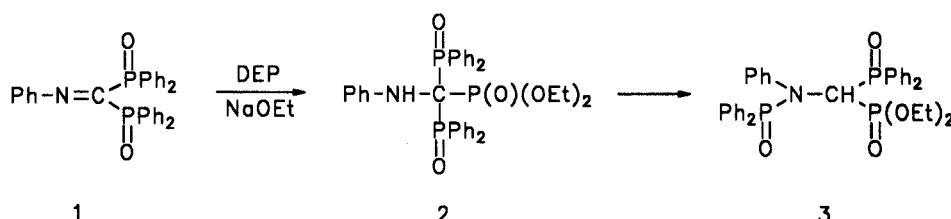
Durch Addition von Diethylphosphit bzw. Diphenylphosphinit an die 7,7-Bisphosphoryl-3,5-di-*tert*-butyl-chinonmethide 5 bzw. 10a lassen sich geminale 4-Hydroxyarylmethan-trisphosphonate 6 bzw. bisphosphono-phosphinoxide 11 gewinnen. Bei Versuchen, auf gleichen Wegen aus 10a bzw. 10b analoge Derivate mit einem Phosphono- und zwei Phosphinoxido-Resten (12) zu gewinnen, wurde Kernphosphorylierung unter Abspaltung eines *tert*-Butylrestes als Isobuten und Bildung von 13 bzw. 14 beobachtet. Gleiche Reaktion trat beim Versuch der Synthese eines gem. Tris-phosphinoxides aus 10b ein. Diese unerwartete Reaktion verläuft vermutlich analog einer von L. Horner aufgeklärten Kernphosphorylierung von Benzochinon mit Triphenylphosphin.

By addition of diethylphosphite or diphenylphosphinite to the 7,7-bisphosphoryl-3,5-di-*tert*-butyl-quinone methides 5 or 10a, the gem. 4-hydroxyarylmethane-trisphosphonate 6 or bisphosphono-phosphoxide 11, resp., are formed. When we tried to prepare analogous derivatives with one phosphono and two phosphinoxido groups 12 starting from 10a or 10b, phosphorylation of the aromatic nucleus by splitting off a *tert*-butyl group as isobutene and formation of 13 or 14, resp., has been observed. The same happened, when we attempted to prepare a tris-phosphoxide from 10b. This unexpected reaction probably proceeds according to a C-phosphorylation of benzoquinone with triphenylphosphine, as proved by L. Horner.

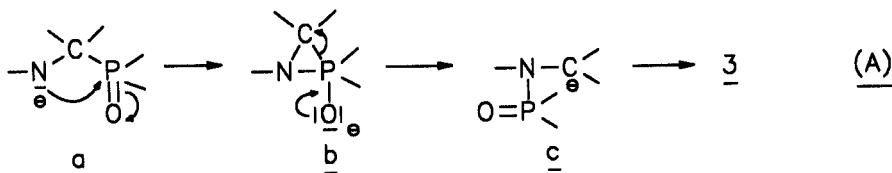
Key words: 7-phosphorylated quinonemethides; bis- and tris-phosphorylated arylmethanes; aryl phosphorylation of quinonemethides involving aryl dealkylation; ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-data.

EINLEITUNG

Durch Addition von Diethylphosphit (DEP) an N-(Bis-diphenylphosphinyl-methylen)anilin (1) erhielten wir früher nicht die geminale Trisphosphorylverbindung 2, sondern das N-(Diethylphosphono-diphenylphosphinyl-methyl)N-(diphenylphosphinyl)anilin 3.² Hierbei tritt eine C-N-Phosphorylgruppenumlagerung bei dem

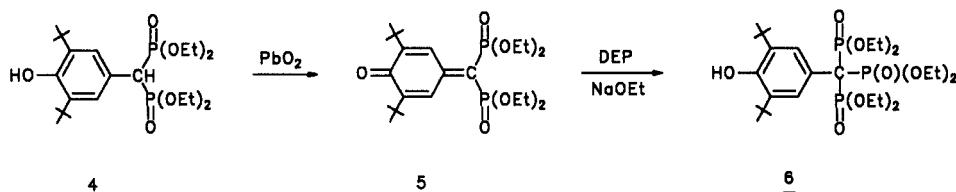


primär entstandenen 2 ein, da einer der ursprünglich am Kohlenstoff gebundenen Phosphinoxidoreste nach Addition des Phosphonorestes am Stickstoff gebunden ist. Diese alkalikatalysierte Reaktion verläuft vermutlich entsprechend Gleichung



A unter nucleophilem Angriff des Stickstoffs beim Primärraddukt a auf das Phosphoratom im Sinne der Pfeile zu b, das unter Lösung einer P—C-Bindung über das resonanzstabilisierte c nach Protonierung 3 gibt.

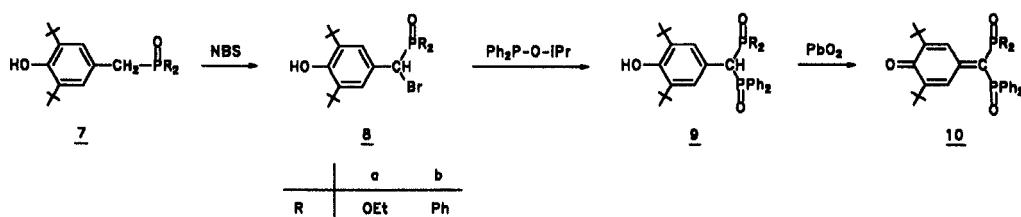
Das Bis-diethylphosphono-chinonmethid 5, das wir aus dem Bisphosphonat 4 durch Dehydrierung erhielten,³ ist rein formal als “vinyloges O-Analogon” der Schiff’schen Base 1 anzusehen. Wie wir kürzlich zeigen konnten, lassen sich hieraus durch analoge Addition von Dialkylphosphit stabile gem. Trisphosphonate 6 darstellen, bei denen eine Wanderung des Phosphorylrestes zum anderen nucleophilen Zentrum, also zum Phenylsauerstoff, nicht eintritt.³



Beim Versuch, diese Reaktion auf die Synthese gem. Trisphosphonat-phosphinoxide auszudehnen, erhielten wir jetzt je nach Substrat unterschiedliche Ergebnisse. Es entstanden entweder die erwarteten gem. Trisphosphorylverbindungen oder überraschender weise auf einem bisher unseres Wissens nicht beobachteten Wege unter Kern-Dealkylierung Trisphosphoryl-Verbindungen mit dem neu eingeführten Phosphorylrest am aromatischen Rest.

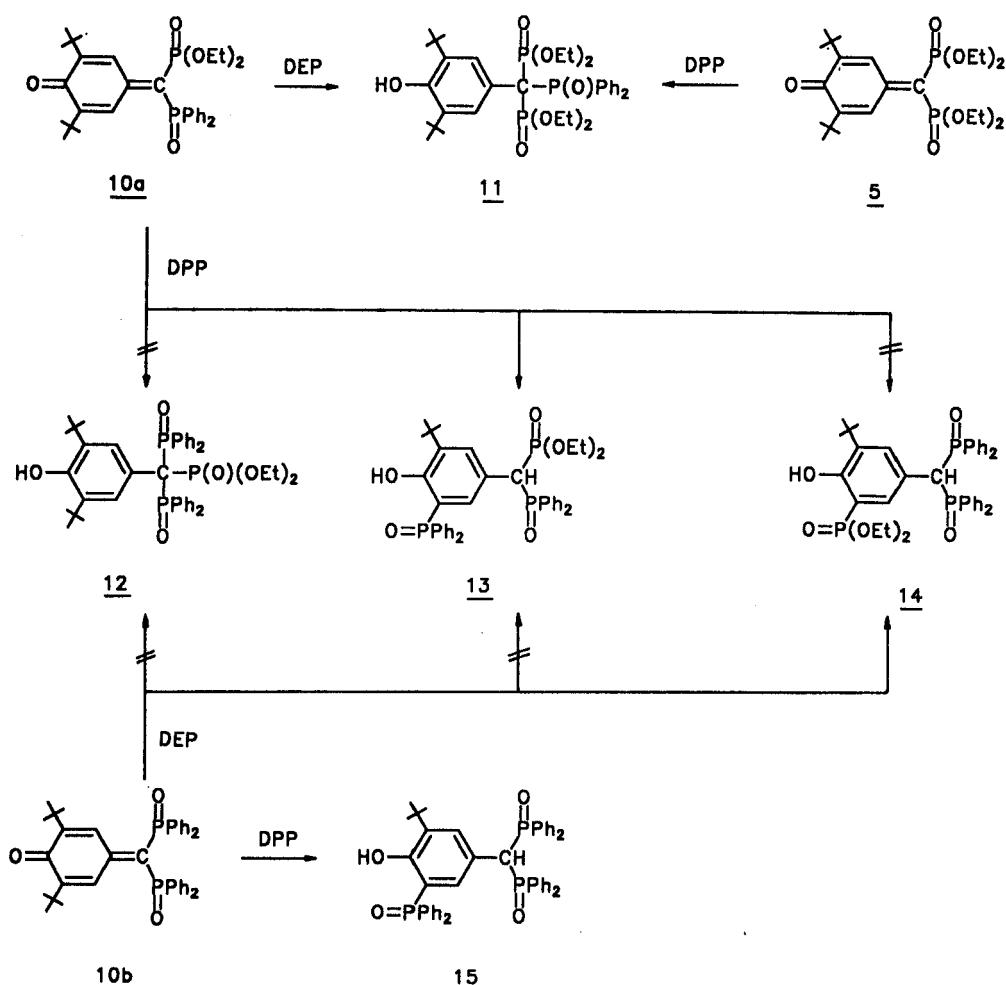
ERGEBNISSE

Zur Synthese der Startprodukte für die genannten Versuche gingen wir von den 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylmethan-phosphoryl-derivaten 7a und 7b aus, die sich, wie früher für 7a beschrieben,⁴ mit N-Bromsuccinimid in die Benzylderivate 8a bzw. 8b überführen ließen.



Wie 8a⁴ ließ sich auch 8b in reiner Form gewinnen (76%). Mit Diphenylphosphinigsäure-isopropylester entstand aus 8a das Phosphonat-phosphinoxid 9a (74%), aus 8b analog das Bisphosphinoxid 9b (90%). Dehydrierung von 9a bzw. 9b mit PbO_2 in benzolischer Lösung gab die Chinonmethide 10a bzw. 10b, die sich in Ausbeuten von 72% bzw. 90% isolieren ließen.

Die weitere Reaktion der Chinonmethide 5 bzw. 10a und 10b mit DEP bzw. Diphenylphosphinit (DPP) verlief substratabhängig. So entstand beim Erwärmen von 5 mit DPP in Ethanol/Na-Ethylat wie erwartet die Trisphosphorylverbindung 11. Das gleiche Produkt entstand aus 10a und DEP in Ethanol/Na-Ethylat. Setzten wir 10a jedoch mit DPP um, so entstand zu 64% eine kristalline Verbindung, die nicht die Struktur der gem. Trisphosphorylverbindung 12 aufwies. Laut ^1H -NMR-Spektrum enthielt das Produkt überraschenderweise nur eine *tert*.-Butylgruppe (Intensitätsverhältnisse). Das Spektrum zeigte weiterhin ein nicht erwartetes Doppeldublett bei 3,95 ppm, was eindeutig auf das Vorliegen eines Protons am Methin-C-Atom hinwies. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden 3 Signale im Verhältnis 1:1:1



gefunden. Die Signale bei 18,58 ppm bzw. 27,04 ppm entsprechen den typischen Verschiebungen für geminale Phosphonat- bzw. Phosphinoxid-Phosphoratome (Tabelle II), während das bei 40,17 ppm liegende Signal einem Phosphinoxid-Phosphor mit drei aromatischen Resten am Phosphor entspricht (näheres s. unter Strukturermittlung). Auf Grund dieser Daten kommt der Verbindung die Struktur 13 zu. Es war demnach unter den Reaktionsbedingungen eine *tert.*-Butylgruppe am aromatischen Kern gegen eine Phosphorylgruppe ausgetauscht worden. Der abgespaltene Butylrest konnte auf gaschromatographischem Wege eindeutig als Isobuten identifiziert werden.

Analoge Kernphosphorylierungen beobachteten wir bei der Umsetzung des Chinonmethides 10b mit DEP bzw. DPP: mit DEP entstand nicht 12, sondern ebenfalls unter Austausch einer *tert.*-Butylgruppe gegen einen Phosphorylrest das Bisphosphinoxid-phosphonat 14. Schließlich erhielten wir aus 10b und DPP das 3,7,7-Trisphosphinoxid 15.

STRUKTURERMITTlung

Die Strukturen der neuen Trisphosphorylverbindungen ließen sich mittels ^1H , ^{31}P und ^{13}C -NMR-Untersuchungen eindeutig sichern. So bewiesen, wie erwähnt, bei 13, 14 und 15 die ^1H -NMR-Intensitätsverhältnisse das Fehlen einer *tert.*-Butylgruppe, darüber hinaus enthielten die Produkte ein nicht erwartetes Methinproton am C-7-Atom. Tabelle I gibt die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (J_{PCH}) des Methinprotons und des OH-Protons von 13, 14 und 15 an. Zum Vergleich wurden die Werte der gem. Bisphosphoryl-verbindungen 4, 9a und 9b mit aufgeführt.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten des C-7-Methinprotons zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die beim Übergang von 9a zu 9b beobachtete Tieffeldverschiebung von 0,52 ppm finden sich auch beim Übergang von 13 zu 14 (0,61 ppm) bzw. von 13 zu 15 (0,50 ppm).

Deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen beobachteten wir bei den Signalen der OH-Gruppe. Durch den Austausch einer *tert.*-Butylgruppe

TABELLE I
Charakteristische ^1H -NMR-Signale
des Methin- u. OH-Protons (in
 CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Nr.	δ_{CH}	J_{PCH}	δ_{OH}
<u>4</u>	3,55	25,4 ^a	5,14
<u>9a</u>	4,05	25,0 ^a	5,00
		13,0 ^b	
<u>9b</u>	4,54	16,0 ^b	4,88
<u>13</u>	3,95	25,0 ^a	11,40
		12,8 ^b	
<u>14</u>	4,56	16,0 ^b	10,40
<u>15</u>	4,45	16,0 ^b	11,30

^a J_{PCH} : Phosphonat-Phosphor.

^b J_{PCH} : Phosphinoxid-Phosphor.

gegen die stark elektronenanziehenden Phosphorylreste bei 13, 14 und 15 wird das OH-Proton entschirmt. Dies führt zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung, wobei dieser Effekt durch die Phosphinoxidgruppierung (13 und 15) stärker ist als durch die Phosphonatgruppe (14).

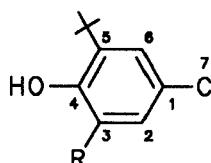
TABELLE II
³¹P-NMR-Signale^a (in CHCl₃, δ in ppm, J in Hz)

Nr.	δ(Phosphonat-P)	δ(Phosphinoxid-P)	J _{PCP}
4	19,95	—	—
6	16,97	—	—
<u>9a</u>	20,27	28,06	1,93
<u>9b</u>	—	29,20	—
<u>11</u>	17,85	31,05	3,53
<u>13</u>	18,58	27,04	2,80
		40,17	
<u>14</u>	23,29	28,52	—
<u>15</u>	—	28,81	—
		40,99	

^a Über eingehende ³¹P-NMR-Untersuchungen der angegebenen Verbindungen wird später gesondert berichtet.

Auch die ³¹P-NMR-Spektren geben eindeutige Strukturaufschlüsse (Tabelle II). Die zum Vergleich aufgeführten Werte der Verbindungen 9a, 9b und 11 zeigen für die Verschiebung des Phosphinoxid-Phosphors am C-7-Methinkohlenstoff Signale bei 28 bis 31 ppm. Bei 13, 14 und 15 beobachteten wir für diesen Phosphor analoge Verschiebungen (27,04 bis 28,81 ppm). Daneben zeigen 13 bzw. 15 ein weiteres Signal bei ca. 40 ppm. Dies entspricht einem Phosphinoxid-Phosphor mit drei aromatischen Resten. Die bei 14 gefundene chemische Verschiebung von 23, 29 ppm weist auf einen Phosphonat-Phosphor mit einem aromatischen Rest hin. Der P-Wert ist hier deutlich zu tieferem Feld verschoben als bei den Phosphonaten 4, 6, 9a, 11 und 13.

Für eine sichere Zuordnung der ¹³C-NMR-Daten wurden ebenfalls bekannte Verbindungen zum Vergleich herangezogen. In Tabelle III sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der charakteristischen Kohlenstoffatome aufgeführt; die C-Atome des Kohlenstoffskeletts wurden wie folgt beziffert:



R = tert.-Butyl- bzw. Phosphoryl-

Die Kopplungsmuster des C-7-Atoms geben eindeutig Aufschluß über die Anzahl der an diesem C-Atom gebundenen Phosphoratome. Die beobachteten Kopplungskonstanten erlauben weiterhin die Aussage, ob ein Phosphonat oder ein Phosphinoxid-Phosphor am C-7-Atom gebunden ist.

Schließlich läßt auch das Kopplungsmuster von C-1 die Anzahl der am C-7-Atom gebundenen P-Atome erkennen. Die Kopplungskonstanten (²J_{PC-7C-1}) von Phos-

TABELLE III
(Charakteristische ^{13}C -NMR-Signale (in CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Nr.	$\delta_{\text{C}-7}$	$J_{\text{PC}-7}$	$\delta_{\text{C}-1}$	$J_{\text{PC}-7\text{C}-1}$	$\delta_{\text{C}-3}$	$J_{\text{PC}-3}$	$\delta_{\text{C}-4}$
4	43,68t	133,3 ^a	118,63	6,9	134,18	—	151,47
6	58,29q	116,2 ^a	120,35	7,0	134,56	—	153,00
<u>9a</u>	48,16dd	132,8 ^a	119,80	6,3 ^c	135,66	—	153,20
		58,4 ^b					
<u>9b</u>	52,29t	56,7 ^b	120,08	6,2	135,38	—	152,80
<u>11</u>	62,98dt	116,5 ^a	120,05	5,3 ^c	134,46	—	153,20
		40,9 ^b					
<u>13</u>	47,33dd	132,6 ^a	119,34	6,7 ^c	110,59	104,0	162,42
		57,8 ^b		13,9		5,1	
				($J_{\text{PC}-3\text{C}-2\text{C}-1}$)			($J_{\text{PC}-3\text{C}-4}$)
<u>14</u>	51,17t	56,4 ^b	120,15	5,9	108,31	175,4	160,16
				17,0			8,1
				($J_{\text{PC}-3\text{C}-2\text{C}-1}$)			($J_{\text{PC}-3\text{C}-4}$)
<u>15</u>	51,42t	56,1 ^b	119,69	4,7	110,37	103,1	162,15
				14,9			6,0
				($J_{\text{PC}-3\text{C}-2\text{C}-1}$)			($J_{\text{PC}-3\text{C}-4}$)

^a J_{PC} -Phosphonat-Phosphor.

^b J_{PC} -Phosphinoxid-Phosphor.

^c J-Phosphonat = J-Phosphinoxid.

phonat-Phosphor bzw. Phosphinoxid-Phosphor sind hier nahezu gleich (s. 4 bzw. 9). Von besonderem Interesse ist dabei noch die Tatsache, daß die chemischen Verschiebungen 13, 14 und 15 auch praktisch gleich sind.

Daraus folgt, daß die Umgebung des C-1-Atoms identisch ist, was bei einer Phosphorylierung des aromatischen Kerns in Position C-2 nicht der Fall sein dürfte. Die zusätzliche Aufspaltung des C-1-Atoms bei 13, 14 und 15 (14 bis 17 Hz) ist typisch für eine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung über 3-Bindungen, was ebenfalls für eine Phosphorylierung am C-3-Atom spricht. Auf die gleiche Tatsache weist auch die deutliche Veränderung der chemischen Verschiebung des C-3-Atoms (ca. 15 ppm.) bei 13, 14 und 15. Schließlich sind die hier beobachteten Kopplungskonstanten von ca. 104 Hz (Phosphinoxid-P) bzw. 175,4 Hz (Phosphonat-P) charakteristisch für direkte Phosphor- sp^2 -Kohlenstoff-Kopplungen.

Die chemische Verschiebung des C-4-Atoms beweist letztlich ebenfalls eine Substitution am C-3-Atom: durch Austausch einer *tert*.-Butylgruppe am C-3-Atom gegen die elektronenanziehenden Phosphorylreste wird das C-4-Atom deutlich nach tieferem Feld verschoben. Ferner ist die Aufspaltung des C-4-Atoms in 13, 14 und 15 ein Indiz dafür, daß sich die neu eingetretene Phosphorylgruppe in der Nähe von C-4 befindet. Die hier beobachteten Kopplungskonstanten von 5 bis 8 Hz sind charakteristisch für Kopplungen des Phosphoratoms über zwei Bindungen.

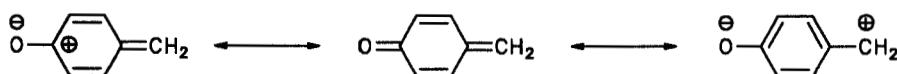
DISKUSSION

Bei der früher beschriebenen Reaktion von 1 mit DEP enthielt das Endprodukt einen der ursprünglich am Kohlenstoff gebundenen Phosphorylreste am Stickstoff.

Dies ist nur über die Bildung einer geminalen Trisphosphorverbindung 2 und nachfolgender Umlagerung erklärbar.²

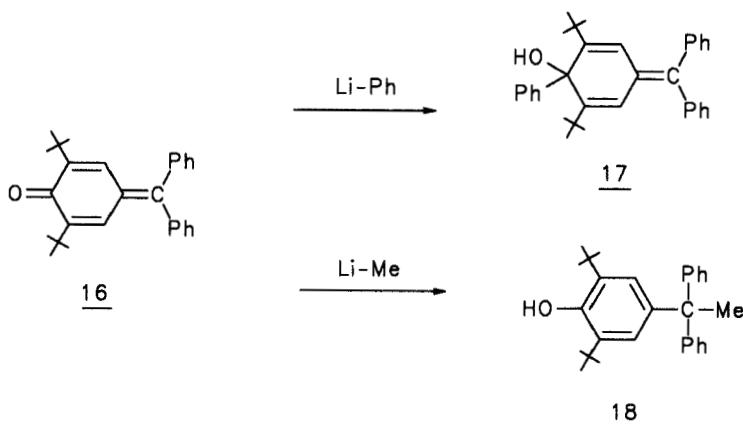
Bei den hier beobachteten Reaktionen scheidet die Annahme eines Angriffs der P-3-Verbindungen am C-7-Atom unter primärer Bildung einer gem. Trisphosphorylverbindung schon allein deshalb aus, da immer die zuletzt eingeführte Phosphorylgruppe am Aromaten gebunden erscheint: Aus 10a und DPP entstand nur 13 und nicht 14, was bei einer Umlagerung aus einem Intermediat 12 durchaus zu erwarten wäre. Andererseits führte die Reaktion von 10b mit DEP nur zu 14 und nicht zu 13, was bei einer primären Bildung von 12 ebenfalls als möglich erschien. Wir haben hier demnach offenbar den Fall einer direkten Kern-Phosphorylierung.

Generell reagieren Chinonmethide wegen der starken Ladung am Sauerstoff und der Carboniumstruktur am exocyclischen Kohlenstoff glatt mit Nucleophilen unter



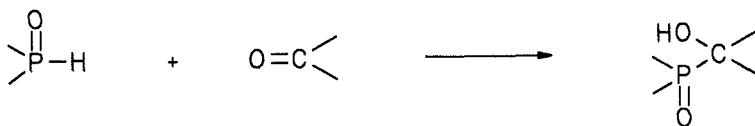
1,6-Addition in C-7-Position.⁵ Die Addition von DEP an 5 zu 6 verläuft danach ebenso wie die Addition von DEP an 10a oder DPP an 5 zu 11 wie erwartet. Dagegen widerspricht der Austausch einer *tert*-Butylgruppe unter den Reaktionsbedingungen allen bisherigen Erfahrungen.

Eine 1,2-Addition kann bei Chinonmethiden dann eintreten, wenn eine erhebliche sterische Hinderung die sonst vorherrschende 1,6-Addition erschwert. So reagiert z. B. Phenyl-Li mit dem Chinonmethid 16 prakt. quantitativ zum Primäraddukt 17, während Methyl-Li unter 1,6-Addition 18 gibt.⁶

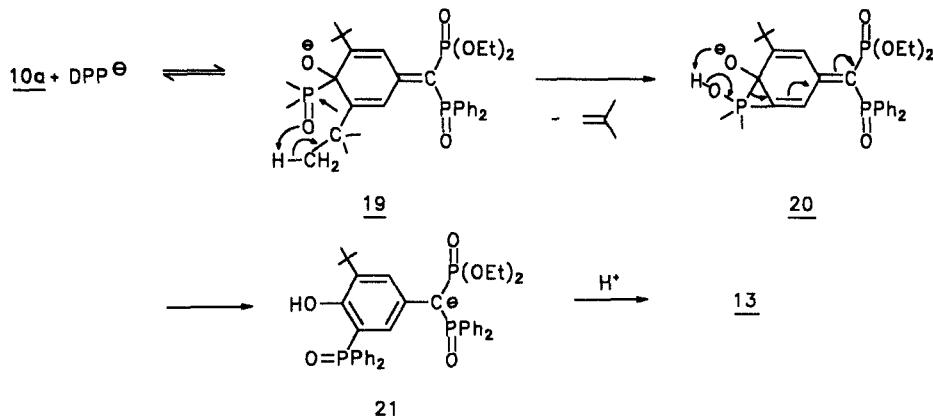


Nimmt man für die hier beschriebenen Fälle ebenfalls eine sterische Hinderung am C-7 an, so stellt sich dennoch die Frage nach der Ursache für den Eintritt des Phosphorylrestes in die mit einer *tert*-Butylgruppe besetzte C-3-Position, die für einen direkten nucleophilen Angriff wenig geeignet erscheint.

Ein Angriff in C-2-Position ließe die Ursache nach Abspaltung des *tert*-Butylrestes und Wanderung des Phosphorylrestes nach C-3 unbeantwortet. Bei Annahme einer 1,2-Addition, also Reaktion des Phosphorylrestes in 4-Stellung, entstünde im Sinne einer Abramov-Reaktion⁷ ein Primärprodukt 19. Unter Eliminierung von

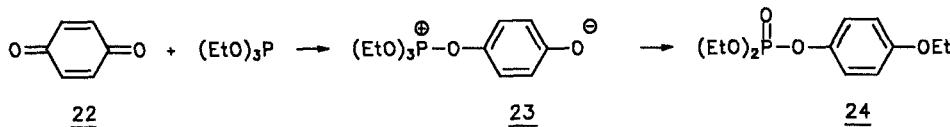


Isobuten und Protonenwanderung könnte ein β -analoges (Gleichung A) Dreiring-Zwischenprodukt 20 gebildet werden, das jedoch wegen der benachbarten Doppelbindung sterisch wenig begünstigt erscheint. Nach Lösung einer P—C-Bindung kann, wie in Gleichung A, ein resonanzstabilisiertes Anion 21 entstehen, das durch Protonierung schließlich 13 gibt.

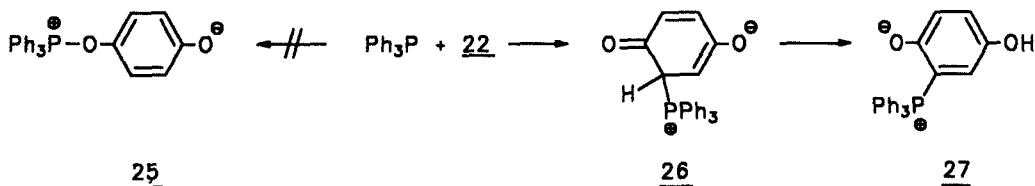


Möglicherweise besteht zwischen 19 und den Edukten 10a und DPP ein Gleichgewicht, das kinetisch kontrolliert durch Abspaltung von Isobuten nach 20 verschoben wird.

Gegenüber dieser Annahme einer 1,2-Addition besitzt ein direkter Angriff von DEP bzw. DPP am C-3-Atom doch höhere Wahrscheinlichkeit. In Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Faktoren wurde nämlich bei Reaktionen von Benzochinonen mit P-3-Verbindungen neben O-Angriff auch eine direkte Substitution an eben diesem C-Atom betrachtet.⁸ So reagiert zwar Benzochinon 22 nach

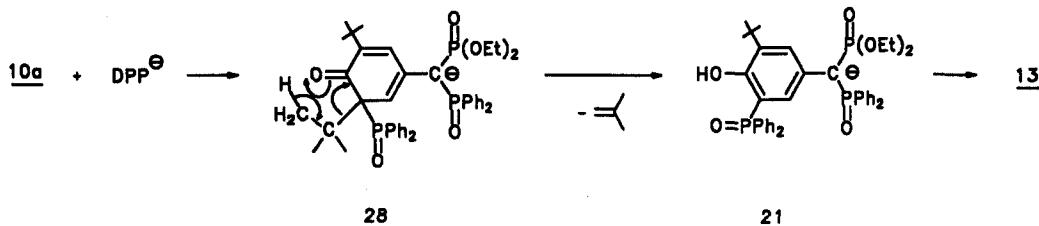


F. Ramirez u. Mitarb.⁹ mit Triethylphosphit über ein intermediäres Betain 23 zum p-Ethoxyphenylphosphat 24, dagegen gelang L. Horner u. Mitarb.¹⁰ der Nachweis, daß einem Addukt von Triphenylphosphin und 22 nicht die Struktur des O-Phosphonium-Betains 25, sondern des Arylphosphoniumbetains 27 zukommt.



Hier war demnach ebenfalls direkte Kernsubstitution eingetreten: Aus dem Primäraddukt 26 entsteht 27 unter Rearomatisierung und Protonenwanderung.

Nimmt man für die von uns beobachteten Kernphosphorylierungen einen ähnlichen Ablauf an, so sollte z. B. aus 10a und DPP⁻ ein resonanzstabilisiertes, 26-analoges Primäraddukt 28 entstehen, das im Sinne der Pfeile unter Abspaltung von Isobuten über 21 zu 13 reagiert.



Die Ursache für diese bisher nicht beobachtete Phosphorylierung am Kern durch eine trivale P-H-Verbindung ist sicher die sterische Hinderung am C-7-Atom durch den größeren Raumbedarf der Diphenylphosphinylgruppe verglichen mit dem des Diethylphosphonorestes.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: ¹H-NMR: Tesla 587 A, Standard HMDS intern; ³¹P-NMR: Bruker MSL 400, Standard 85 %ige H₃PO₄ extern; ¹³C-NMR: Varian Gemini 300, Standard HMDS intern (1,92 ppm).

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-brom-diphenylphosphinyl-methan 8b. Zu einer Lösung von 4,2 g (0,01 mol) 7b¹¹ in 40 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gibt man 1,8 g (0,01 mol) NBS und bestrahlt das Gemisch 3 Std. mit einer 250 W-Lampe. Anschließend wird von Succinimid abgesaugt und der Rückstand i. Vak. eingeengt. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 3,8 g (76%) 8b, Fp. 171/173°C,
³¹P-NMR (CHCl₃): 29,4 ppm
C₂₇H₃₂BrO₂P (499,44) Ber. C 64,93 H 6,46%
Gef. 65,05 6,58%

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-diethylphosphono-diphenylphosphinyl-methan 9a. Zu einer Lösung aus 4,35 g (0,01 mol) 8a in 50 ml abs. Toluol gibt man 2,44 g (0,01 mol) Diphenylphosphinigsäure-isopropylester und erwärmt 3 Std. am Rückfluß. Man engt die Lösung i. Vak. ein und versetzt den Sirup mit Ether. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 4,1 g (74%) 9a, Fp. 160°
C₃₁H₄₂O₃P₂ (556,62) Ber. C 66,89 H 7,61%
Gef. 66,83 8,01%

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-bis-(diphenylphosphinyl)-methan 9b. Wie vorstehend aus 8b und Diphenylphosphinigsäure-isopropylester.

Ausbeute: 90% 9b, Fp. 269/270°C
C₃₉H₄₂O₃P₂ (620,72) Ber. C 75,46 H 6,82%
Gef. 75,48 6,83%

3,5-Di-tert.-butyl-7-diethylphosphono-7-diphenylphosphinyl-1,4-benzochinon-1-methid 10a. Eine Lösung von 5,56 g (0,01 mol) 9a in 200 ml abs. Toluol wird mit 5,98 g (0,025 mol) PbO₂ versetzt und 2 Std. bei RT gerührt. Man saugt über Kieselgur ab, engt die Lösung im Vakuum ein und versetzt das dunkelrote Öl mit Petrolether. Die Kristalle werden abgesaugt.

Ausbeute: 4,2 g 10a (72%), Fp. 136/137°C

³¹P-NMR (CHCl₃): 14,2 (d) Phosphonat-Phosphor, 27,8 (d) Phosphinoxid-Phosphor ($J_{PP} = 38,5$ Hz)
 $C_{31}H_{40}O_5P_2$ (554,61) Ber. C 67,14 H 7,27%
 Gef. 67,19 7,50%

3,5-Di-tert.-butyl-7,7-bis-diphenylphosphinyl-1,4-benzochinon-1-methid 10b. Wie vorstehend aus 6,2 g (0,01 mol) 9b in 300 ml abs. Xylol, 3 Std. röhren.

Ausbeute: 5,6 10b (90%), Fp. 225/228°C

³¹P-NMR (CHCl₃): 25,3 ppm
 $C_{39}H_{40}O_3P_2$ (618,70) Ber. C 75,71 H 6,52%
 Gef. 75,86 6,53%

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-bis-(diethylphosphono)-diphenylphosphinyl-methan 11.

a) aus 5 mit DPP in Ethanol/Na-ethylat

Zu einer Lösung aus 2,45 g (0,005 mol) 5 und 1,01 g (0,005 mol) DPP in 20 ml abs. Alkohol tropft man die molare Menge einer Na-ethylat-Lösung und kocht 3 Std. unter Rückfluß. Man engt die Lösung i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Ether auf, schüttelt 2x mit Wasser aus, trennt die organische Phase ab und trocknet über Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen Sirup, der nach Reiben mit Petrolether kristallin wird.

Ausbeute: 2,2 g 11 (64%), Fp. 150/152°C

$C_{35}H_{51}O_8P_3$ (692,72) Ber. C 60,69 H 7,42%
 Gef. 60,46 7,54%

b) Wie vorstehend aus 10a mit DEP in Ethanol/Na-ethylat.

Ausbeute: 76%

(4-Hydroxy-3-diphenylphosphinoxo-5-tert.-butyl-phenyl)-diethylphosphono-diphenylphosphinyl-methan

13. Zu einer Lösung aus 0,55 g (0,001 mol) 10a und 0,2 g (0,001 mol) DPP in 10 ml abs. Alkohol tropft man die molare Menge einer Na-ethylat-Lösung und kocht 3 Std. unter Rückfluß. Man engt die Lösung i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, schüttelt 2x mit Wasser aus und trocknet die organische Phase über Na₂SO₄. Nach dem Einengen verbleiben Kristalle, die aus Essigester umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0,54 g 13 (64%), Fp. 195/196°C

$C_{39}H_{43}O_6P_3$ (700,69) Ber. C 66,85 H 6,19%
 Gef. 66,76 6,56%

(4-Hydroxy-3-diethylphosphono-5-tert.-butyl-phenyl)-bis-(diphenylphosphinyl)-methan 14. Wie vorstehend aus 1,85 g (0,003 mol) 10b und 0,41 g (0,003 mol) DEP in 20 ml abs. Alkohol und Na-ethylat.

Ausbeute: 1,6 g 14 (76%), Fp. 175/176°C

$C_{39}H_{43}O_6P_3$ (700,69) Ber. C 66,85 H 6,19%
 Gef. 66,87 6,43%

(4-Hydroxy-3-diphenylphosphinoxo-5-tert.-butyl-phenyl)-bis-(diphenylphosphinyl)-methan 15. Wie vorstehend aus 1,24 g (0,002 mol) 10b und 0,4 g (0,002 mol) DPP in 15 ml abs. Alkohol und Na-ethylat.

Ausbeute: 0,98 g 15 (64%), Fp. 227/228°C

$C_{47}H_{43}O_4P_3$ (764,79) Ber. C 73,81 H 5,67%
 Gef. 73,38 5,60%

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. 57. Mitteilung: H. Groß, I. Keitel, B. Costisella und Ch. McKenna, *Phosphorus, Sulfur and Silicon im Druck*.
2. H. Groß, B. Costisella und L. Brennecke, *Phosphorus*, **4**, 241 (1974); H. Groß, L. Brennecke und B. Costisella, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 272 (1976).

3. H. Groß, S. Ozegowski und B. Costisella, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **47**, 7 (1990).
4. H. Groß und S. Ozegowski, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **47**, 1 (1990).
5. P. Grünanger in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/3b, 490, 502 ff. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1979.
6. H. D. Becker, *J. Org. Chem.*, **32**, 4093 (1967); H. D. Becker und K. Gustaffson, *J. Org. Chem.*, **41**, 214 (1976).
7. K. Sasse in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/1, 154, 475 ff. Georg-Thieme Verlag Stuttgart 1963.
8. J. Emsley und D. Hall in: *The Chemistry of Phosphorus*, S. 131 f., Harper and Row Ltd., London 1976.
9. F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5614 (1959).
10. H. Hoffmann, L. Horner u. G. Hassel, *Chem. Ber.*, **91**, 58 (1958).
11. W. Dietsche, *Tetrahedron*, **23**, 3049 (1967).