

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>

VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3,2-DIOXAPHOSPHORINAN-GRUNDGERÜST: SYNTHESE UND KONFORMATIONSANALYSE VON 2-R-2-OXO-5-BROM-5-NITRO-1,3,2-DIOXAPHOSPHORINAN-DERIVATEN

I. Neda^a

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

To cite this Article Neda, I.(1992) 'VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3,2-DIOXAPHOSPHORINAN-GRUNDGERÜST: SYNTHESE UND KONFORMATIONSANALYSE VON 2-R-2-OXO-5-BROM-5-NITRO-1,3,2-DIOXAPHOSPHORINAN-DERIVATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 73: 1, 137 — 151

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208034440

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034440>

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.

VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3,2-DIOXAPHOSPHORINAN-GRUNDGERÜST: SYNTHESE UND KONFORMATIONSANALYSE VON 2-R-2-OXO-5-BROM-5-NITRO-1,3,2-DIOXAPHOSPHORINAN-DERIVATEN

I. NEDA

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

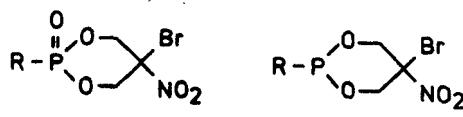
(Received July 6, 1992; in final form August 21, 1992)

2-Methyl- and 2-chloro-5-nitro-1,3,2-dioxaphosphorinane derivatives **1** and **2** have been prepared by the reaction of 5-nitro-1,3-propanediol with methyl dichlorophosphine and phosphorus trichloride. The hydrolysis of **2** and the reaction with ethanol furnished the products **3** and **4**. 2-methoxy- and 2-methyl-2-oxo-5-nitro-1,3,2-dioxaphosphorinane derivatives **5** and **6** were prepared by the oxidation of **1** and **3** with NO_2 or $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}_2$, respectively or by the reaction of **3** and **4** with CH_3J . The reaction of **5** and **6** with sodium hydroxide, followed by the bromination with Br_2 , or methylation with CH_3J , furnished the dioxaphosphorinanes **7-9**. The chair configuration at the phosphorus atom of the above compounds was established by NMR and IR spectral analysis. The δ (P) values for the equatorial $\text{P}=\text{O}$ group (**4-9**) **a** were found to be at higher frequency than those for the axial $\text{P}=\text{O}$ (**4-9**) **b**. ^{31}P NMR data indicated that the chemical shifts of **a** isomers are generally upfield, compared to those of **b** analogues. Coupling constants between ring protons and between phosphorus and ring protons have been found to be valuable in assigning the stereochemistry at phosphorus.

Key words: dioxaphosphorinane-2-methyl-5-nitro-; 2-oxo-2-methyl-5-bromo-5-nitro-; 2-oxo-2,5-dimethyl-5-nitro-; 2-oxo-2-methoxy-5-bromo-5-nitro-; oxidation of 1,3,2-dioxophosphorinane; conformational equilibria.

EINLEITUNG

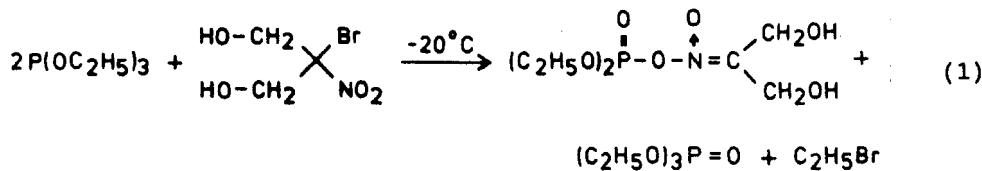
In den letzten 20 Jahren wurde mehrfach über die Darstellung von 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen berichtet. Diese sind durch eine große Vielfalt von Substituenten am Phosphoratom gekennzeichnet. 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen mit NO_2 - und Halogen-Substituenten am Kohlenstoffatom C-5 sind in geringer Zahl bekannt.¹⁻⁸ 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol als Bestandteil von 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen des Typs A ist in einer Reihe von Arbeiten beschrieben worden.¹⁻⁶



A

B

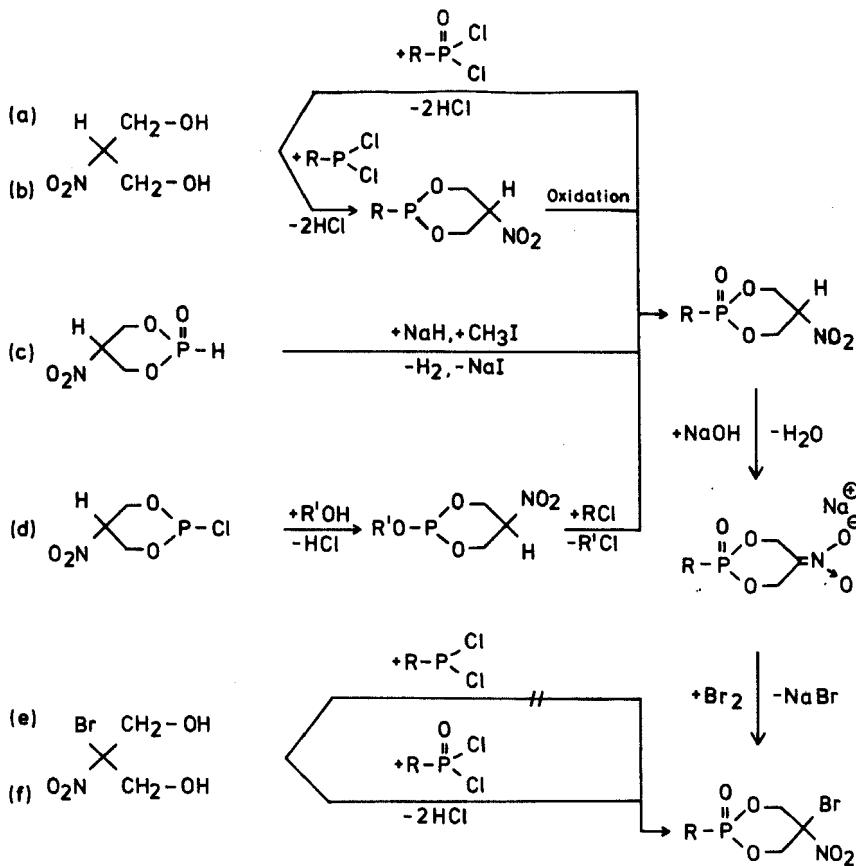
Der schrittweise Aufbau des 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Gerüsts des Typs B erwies sich als nicht möglich. Es zeigte sich, daß die Reaktionen von Dichlorphosphinen und Triethylphosphit mit 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol ein Organophosphor-Oxim bzw. die entsprechenden Dihalogeno-Derivate mit tetra-koordinierter Phosphor lieferten² (Gleichung 1).



Im Folgenden wird über Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen mit dreifach- bzw. tetra-koordiniertem Phosphor, ausgehend von 2-Nitro-1,3-propandiol, Phosphortrichlorid und Methyldichlorphosphin berichtet.

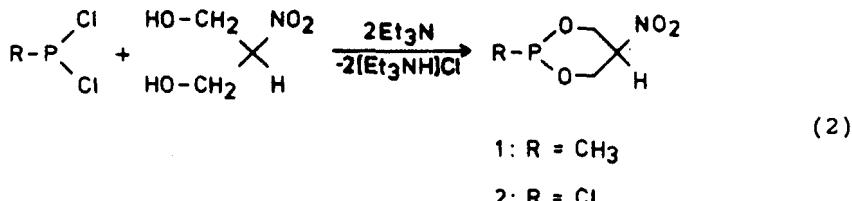
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Schema 1 sind, ausgehend von 2-Nitro-1,3-propandiol, denkbare Wege für die Darstellung von 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen mit tetra-koordiniertem Phosphor angegeben. Die Kondensationsreaktionen bzw. die weiteren sukzessiven elektrophilen Substitutionsreaktionen, die zu den 5-Brom-5-nitro-2-methyl- und 5-Brom-5-nitro-2-methoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-Verbindungen führen, nehmen stets einen durch nachstehendes, allgemeines Schema wiedergegebenen Verlauf.

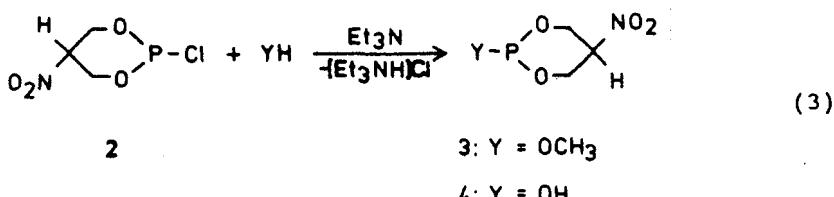


Schema 1

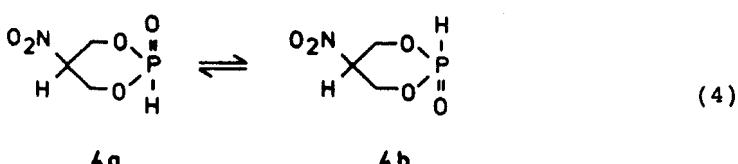
Im Gegensatz zu 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, das mit Triethylphosphit im Sinne der Arbuzov-Reaktion reagiert, führt die Reaktion von Methyldichlorphosphin und Phosphortrichlorid mit 2-Nitro-1,3-propandiol zu den erwarteten 1,3,2-Dioxaphosphorinanen mit dreiwertigem Phosphor (Gleichung 2).



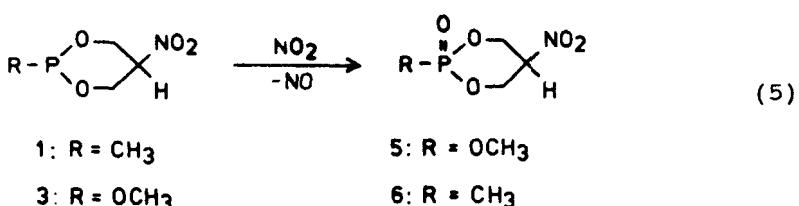
Die Umsetzung von **2** mit Wasser und Ethanol oder Natriumethanolat führt zu den entsprechenden 2-H-2-oxo- bzw. 2-Ethoxy-1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen **3** und **4** (Gleichung 3).



Für 5-Nitro-2-H-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **4** wurde durch NMR-Spektroskopie das Konformationsgleichgewicht Sessel-Sessel zwischen den Isomeren **4a** und **4b** nachgewiesen (Gleichung 4).



Die Verbindungen **1** und **3** wurden durch Oxidation mit NO_2 zu den entsprechenden 2-Oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-Verbindungen umgesetzt (Gleichung 5).

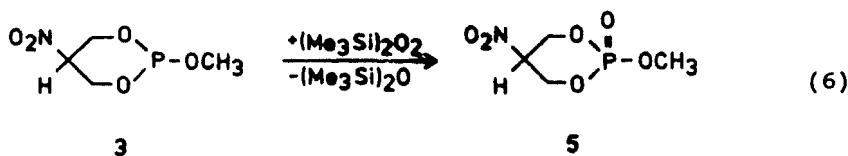


NO_2 stellt ein einfach zu handhabendes Reagenz für die Oxidation von λ^3 -Phosphorverbindungen dar.^{9–11}

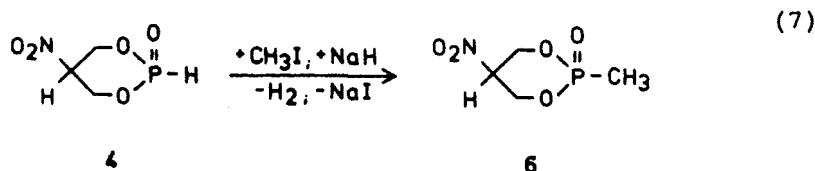
Im Gegensatz zu Dimethylsulfoxid¹² erlaubt die höhere Reaktivität von NO₂ die Umsetzung bei tiefen Temperaturen.¹³ Obwohl in beiden Fällen die erwartete Oxidation zur entsprechenden Phosphorylverbindung (³¹P-NMR und IR-Spektren)

stattfand, konnte nur Verbindung **6** isoliert werden. Bei 2-Methoxy-1,3,2-dioxa-phosphorinan **3** führte die Reaktion zur Bildung einer Reihe von Nebenprodukten, von denen die gewünschte Verbindung **5** nicht abgetrennt werden konnte.

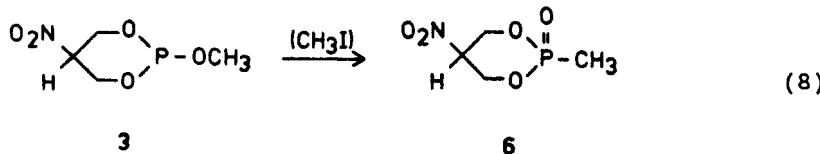
Die Oxidation von 5-Nitro-2-methoxy-1,3,2-dioxophosphorinan **3** ließ sich mit Bis(trimethylsilyl)peroxid in Dichlormethan durchführen, wobei die entsprechende Verbindung **5** mit tetrakoordiniertem Phosphor entstand (Gleichung 6).



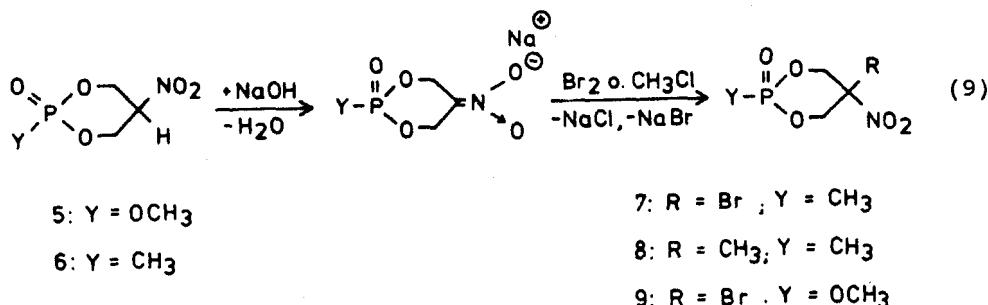
5-Nitro-2-H-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **4** reagiert in einer Michaelis-Becker-Reaktion ähnlich einem acyclischen Ester der Phosphorigen Säure. Mit NaH und CH₃I wird es zum 5-Nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **6** umgewandelt (Gleichung 7).



Schon früher wurde gezeigt, daß 2-Alkoxy-1,3,2-dioxa-phosphorinan-Derivate mit dreifach koordiniertem Phosphor durch Arbuzov-Reaktion mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden 2-Alkyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanen umgewandelt werden.¹⁵⁻¹⁷ Auf die gleiche Weise wurde 5-Nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxa-phosphorinan **6** durch Umsetzung von **3** mit Methyljodid nach Gleichung (8) dargestellt.



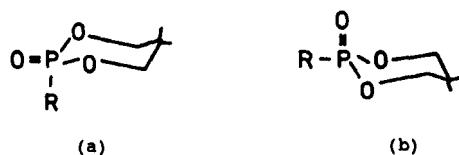
Nachstehend werden einige neue Darstellungsmethoden für die 2-Oxo-1,3,2-dioxa-phosphorinan-Verbindungen **7–9** beschrieben. Ausgehend von 5-Nitro-2-methyl- und 5-Nitro-2-methoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **5** und **6** werden durch sukzessive Umsetzung mit NaOH und mit Br₂ bzw. CH₃Cl oder CH₃I die entsprechenden 5-Brom-5-nitro- und 5-Methyl-5-nitro-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinane **7–9** erhalten (Gleichung 9).



Die relativ leichte Deprotonierung an C-5 ist darauf zurückzuführen, daß die NO_2 -Gruppe einen stark elektronenziehenden Effekt ausübt und dadurch die Acidität des benachbarten Protons erhöht. 5-Methyl-5-nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxa-phosphorinan **8** wurde bereits vor längerer Zeit durch Kondensations-Reaktion von 2-Nitro-2-methyl-1,3-propandiol mit Methylphosphonsäuredichlorid dargestellt und charakterisiert.^{7,8}

IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER VERBINDUNGEN 4-9

Die IR-Spektren der Verbindungen **4–9** zeigen im Bereich der Phosphoryl- und der Nitro-Gruppen zwei Absorptionsbanden (Tabelle I). In Tabelle I sind die IR-Daten der 1,3,2-Dioxaphosphorinane **4–9** zusammengefaßt. Durch Vergleich mit den P=O-Absorptionsbanden anderer Dioxaphosphorinane^{3,18,19} kann die äquatoriale und axiale Anordnung der P=O-Gruppen in dem Gemisch konformationeller Stereoisomere der untersuchten Verbindungen postuliert werden. Die Valenzschwingungsbanden äquatorialer P=O-Gruppen erscheinen im IR-Spektrum gegenüber denen der axialen Gruppen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Tatsache läßt sich durch das Vorliegen zweier Konformere (**a**, **b**) und durch die cis-trans-Isomerie erklären. Die Lage der P=O-Absorptionsbanden zeigt eine geringe Abhängigkeit von der Natur der Substituenten an C-5 und eine erhebliche Abhängigkeit vom Substituentenmuster des Phosphoratoms.



Im Falle der 2-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinane **6–8** zeigen die IR-Spektren, daß die Peaks auf Grund der axialen P=O-Gruppen bei 1251, 1230, 1265 cm⁻¹ viel intensiver sind als die durch äquatoriale P=O-Gruppen verursachten (1280, 1275, 1291 cm⁻¹). Im Bereich der NO₂-Absorption erscheint neben den Banden im Bereich ν 1530–1580 cm⁻¹ eine charakteristisch starke Absorption bei ν 1375–1380 cm⁻¹.

Während die Abweichung zwischen den NO_2 -Absorptionsbanden der Verbin-

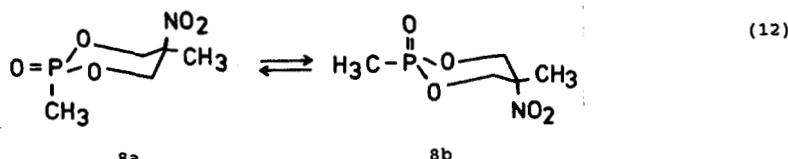
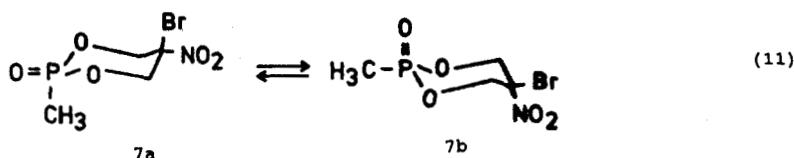
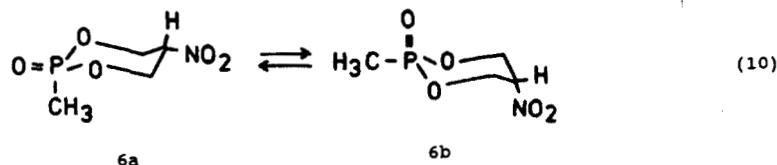
TABELLE I
IR-Wellenzahlen der 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen 1-9

Verb.		ν P=O (cm ⁻¹)	ν P-O-C	ν P-OCH ₃	ν P-CH ₃	ν P-Cl	ν NO ₂
	Aufnahme-technik		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
1	CHCl ₃		1100	-	1280	-	1510 ^a
							1535 ^b
							(1390)
2	CHCl ₃		1085	-	-	490	1525
							1360
3	Dioxan		1110	910	-	-	1530 ^a
							1565 ^b
							(1345)
4	KBr	1296 ^a		1100	-	-	1584 ^a
		1276 ^b					1610 ^b
							(1385)
5	Dioxan	1302 ^a		1075	976	-	1532 ^a
		1285 ^b					1540 ^b
		1269 ^b					(1390)
6	KBr	1288 ^a		1090	-	1310	-
		1251 ^b					1530 ^a
							1569 ^b
							(1378)
7	KBr	1275 ^a		1070	-	1320	-
		1230 ^b					1535 ^a
							1570 ^b
							(1380)
8	KBr	1291 ^a		1062	-	1315	-
		1265 ^b					1540 ^a
							1549 ^b
							(1380)
9	Dioxan	1324 ^a		1082	985	-	-
		1298 ^b					1546 ^a
		1278 ^b					1578 ^b
							(1400)

dungen 6 und 7 40 cm⁻¹ beträgt, stellt man im Falle der Verbindung 8 eine geringe Differenz von 9 cm⁻¹ fest. Dies deutet darauf hin, daß im Falle der Verbindungen 6 und 7 Isomere von unterschiedlicher Konformation vorliegen und daß das Isomer mit axialer P=O-Gruppierung überwiegt (Gleichung 10, 11). Bei der Verbindung 8 ist anzunehmen, daß die P=O-Gruppe entweder eine äquatoriale oder eine

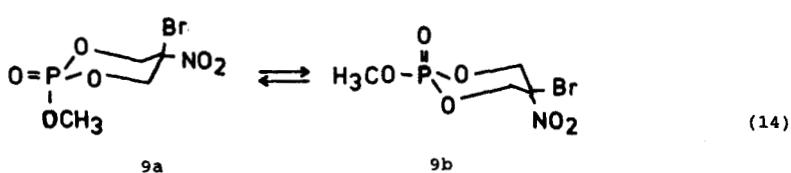
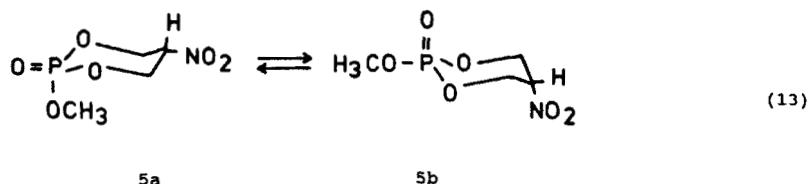
axiale Position einnehmen kann, aber NO_2 nur eine axiale (Gleichung 12). Das überwiegende Vorliegen eines Konformers hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der ein Substituent eine äquatoriale oder eine axiale Stellung einnimmt. So zwingt die CH_3 -Gruppe die NO_2 -Gruppe in die axiale Position.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Literaturdaten für verwandte Verbindungen.^{3,8,19}



Strukturelle Unterschiede zeigen auch die IR-Spektren der Lösungen der Dioxaphosphorinan-Verbindungen **5** und **9** in Dioxan und Benzol. Es werden im P=O-Bereich Absorptionsbanden bei ν 1300–1324 cm^{−1} bzw. bei ν 1269–1298 cm^{−1} beobachtet.

Im Unterschied zu den 2-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinanen **6** und **7** zeigen die IR-Spektren der 2-Alkoxy-1,3,2-dioxaphosphorinane **5** und **9**, daß die Intensität der Valenzschwingungen der äquatorialen $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen höher ist als die der axialen Gruppen. Dies kann als Indiz für die bevorzugt gebildeten $\text{P}=\text{O}$ -äquatorialen Isomere **5a** und **9a** gewertet werden (Gleichung 13, 14).



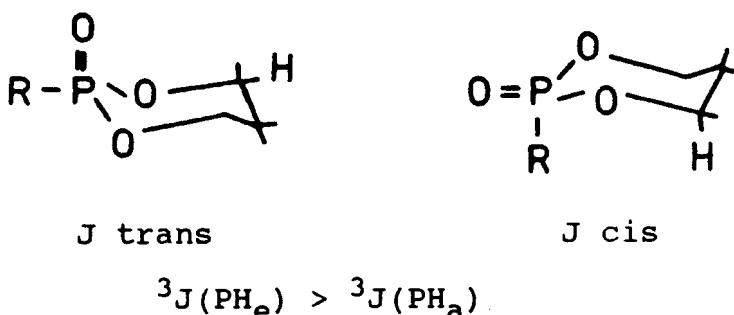
Das IR-Spektrum des 2-H-2-oxo-5-nitro-1,3,2-dioxaphosphorinans **4** zeigt bei ν 1296 cm^{-1} und bei 1276 cm^{-1} intensive $\text{P}=\text{O}$ -Absorptionsbanden. Die Intensität der Valenzschwingungen der äquatorialen $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen ist höher als die der axialen Gruppen. Dies ist als Indiz für das Übergewicht des $\text{P}=\text{O}$ -äquatorialen Isomers anzusehen.

Die charakteristischen Banden des 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Rings liegen im Bereich von 1070–1100 cm^{-1} . Obwohl das Grundmuster dieser Spektren im Bereich der cyclischen $\text{P}=\text{O}$ - bzw. $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen ähnlich ist, unterscheiden sie sich in ihrer Feinstruktur. Diese Unterschiede werden bei größerer Auflösung zwischen 600 und 1400 cm^{-1} noch deutlicher, insbesondere im Fingerprintbereich.

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER VERBINDUNGEN 1–9

Von allen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen und zur Charakterisierung oder zur Identifizierung der Gemische von Stereoisomeren herangezogen.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit Hilfe protonen gekoppelter ^{31}P -NMR-Spektren und selektiv ^{31}P -entkoppelter ^1H -NMR-Spektren. Die Zuordnung der AB-Signale des ABX-Spinsystems für die H-4 und H-6 Protonen war auf diesem Weg nicht möglich. Deshalb wurde für die vollständige Interpretation der δ ^1H -Werte und Kopplungskonstanten die “computer assisted analysis” benutzt und die LAOCTA iterative analysis^{3,19,20} sowie ein NOE-Differenz-Experiment bzw. zweidimensionale ^{31}P , ^1H -Verschiebungs-Korrelations-Experimente durchgeführt.²¹ Die Ergebnisse sind in den Tabellen II, III und IV angegeben. Es wurde festgestellt, daß die Kopplungskonstanten $J(\text{P}=\text{O}—\text{C}—\text{H}_e)$ betragsmäßig größer sind als die $J(\text{P}=\text{O}—\text{C}—\text{H}_a)$ Kopplungskonstanten. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Kopplungskonstanten des Phosphors mit den H-4a, 6a- und H-4e, 6e- Protonen von den Winkeln abhängig sind, die von den durch die $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{H}$ -Bindungen beschriebenen Ebenen gebildet werden.



Die Werte der Kopplungskonstanten $J(\text{P}=\text{O}—\text{C}—\text{H}_e)$, $J(\text{P}=\text{O}—\text{C}—\text{H}_a)$ und $J(^1\text{H}—^1\text{H})$ -geminal bestätigen die Existenz zweier Stereoisomere in der Sesselkonformation.

TABELLE II
¹H-NMR-Daten der 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen 1; 3-9

verb.	δ ¹ H (ppm)	H-4a, 6a	H-4e, 6e	H-5	C(CH ₃)NO ₂	PCH ₃	POCH ₃	PH	Lsgm.	Temp.
1a	3,89	3,70	2,10	-	1,16	-	-	-	CD ₂ Cl ₂	-40 °C
1b	3,94	4,32	1,73		0,98					
3a	4,28	3,87	1,90	-	-	2,60	-	CD ₂ Cl ₂	-40 °C	
3b	3,96	4,42	1,60							
4a	4,72	3,95	2,18	-	-	-	6,89	CD ₃ CN	0 °C	
4b	4,15	3,78	1,95				6,96			
5a	4,28	4,12	2,16	-	-	3,60	-	CD ₂ Cl ₂	-20 °C	
5b	3,96	3,85	1,98			2,80				
6a	4,35	4,10	2,26	-	1,68	-	-	CD ₂ Cl ₂	-20 °C	
6b	3,90	3,75	2,02		1,50					
7a	4,57	3,95	-	-	1,60	-	-	CD ₂ Cl ₂	-40 °C	
7b	4,05	3,55			1,40					
8a	4,69	4,57	-	-	1,70	-	-	CD ₂ Cl ₂	-40 °C	
8b	4,30	4,12		0,81	1,55					
9a	4,05	4,19	-	-	-	4,62	-	CD ₂ Cl ₂	-40 °C	
9b	3,85	3,98				3,98				

Die Reaktion von Methyldichlorphosphin mit 2-Nitro-1,3-propandiol führt zu einer Mischung der cis- und trans-Isomeren 1a, 1b. Das ¹H NMR-Spektrum von 1a und 1b bei -40°C zeigt klare Aufspaltungsmuster für die Protonenresonanzen der H₃C—P-Gruppierung. Die δ (H)-Werte und die Kopplungskonstanten sind in den Tabellen II und III aufgelistet.

Die Resonanz der H₃C—P-Gruppierung ist deutlich in ein Dublett von Dubletts aufgespalten mit den δ (H) und J(PH)-Werten von 1,16 und 0,98 ppm bzw. 12,40 und 12,80 Hz. Man erkennt zwei verschiedene ¹H-NMR-Resonanzen für das Proton H-5, die wegen dessen verschiedener Umgebung in den Isomeren 1a und 1b auch unterschiedliche Aufspaltungsmuster der NMR-Signale zeigen. Man erkennt als Resonanzen ein Dublett von Triplets mit den δ (H)-Werten 2,10 und 1,73 ppm (Gleichung 15).

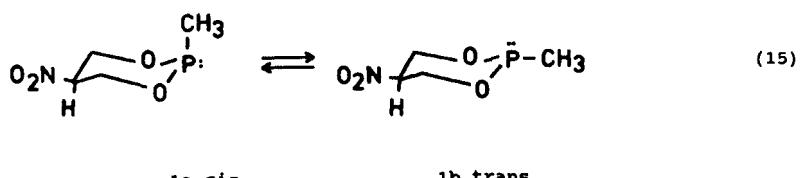


TABELLE III
Kopplungskonst. der 1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen **1**; **3-9**

Verb.	J (Hz)						
	P H-6e, 4e	P H-6a, 4a	P CH ₃	P H	P OCH ₃	1H-1H geminal	H 4e, 6e
1a	10,49	2,98	12,40	-	-	-11,13	2,5
1b	8,18	3,12	12,80				
3a	11,20	2,89	-	-	8,30	-11,60	2,4
3b	5,00	8,40			7,10		
4a	10,50	10,50	-	667,30	-	-	-
4b				713,20			
5a	15,60	3,80	-	-	8,90	-10,30	2,5
5b	14,20	6,20			7,60		
6a	15,90	4,10	17,30	-	-	-12,90	2,7
6b	14,80	5,20	17,90				
7a	15,30	3,50	18,00	-	-	-10,50	2,6
7b	14,50	4,00	18,20			-10,90	2,9
8a	14,80	3,30	18,20	-	-	-11,20	2,8
8b	13,40,	3,90	18,30			-12,30	3,1
9a	16,80	3,70	-	-	9,00	-10,60	2,5
9b	17,40	4,20			8,20	-10,20	3,0

Lsm. u. Temp wie in Tab. II

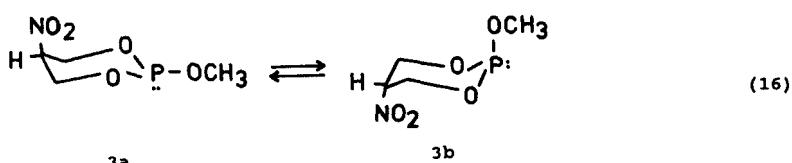
Das Verhältnis der cis- und trans-Isomeren **1a** und **1b** ist bei -40°C 7:3. Dieses Verhältnis ändert sich beim Erwärmen. Das cis-Isomer ist thermodynamisch bevorzugt. Das kann auf 1,3-Diaxialwirkung zwischen den CH₃-Gruppen und den H-4a, 6a- Protonen bzw. zwischen Elektronenpaaren der Phosphor- und Sauerstoffatome zurückgeführt werden. Die ³¹P und ¹³C NMR-Daten von **1a** und **1b** sprechen für zwei unterschiedliche an Phosphor gebundene H₃C-Gruppen. Es werden jeweils Resonanzen für eine axial und eine äquatorial gebundene H₃C-Gruppe registriert (Tabelle IV).

Die beobachteten δ (P)-Werte von **1a** und **1b** liegen bei $-162,5$ und bei $-185,3$ ppm. Aus dem ³¹P-NMR-Spektrum konnte das Verhältnis der cis- und trans-Isomeren bei -40°C zu 3:1 bestimmt werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Mischung der Stereoisomeren **1a** und **1b** zeigt für die Resonanz der H₃C—P-Gruppe Signale bei 110,35 und bei 108,80 ppm. Die Kohlenstoffresonanz der H₃C-Gruppierung ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom [J(PC)] in ein Dublett von Doublets aufgespalten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Literaturdaten für 1-Methyl-4-hydroxy-4-methyl-phosphorinane²² und für 5-Methyl-, 5-Phenyl-, 5-t-Butyl-2-chloro-1,3,2-dioxaphosphorinane.²³⁻²⁵

TABELLE IV
 $\delta(^{13}\text{C})$ -und $\delta(^{31}\text{P})$ -NMR-Werte der Verbindungen 1-9

Verb.	^{13}C (ppm)						^{31}P (ppm)	
	C-4,6	C-5	PCH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$	OCH_3	PCH_3	POCH_3	H_3PO_4 85%
1a	62,15	71,92	110,35	-	-	43,7	-	-162,5
1b	61,98	71,45	108,80			34,5		-185,3
3a	62,10	71,85	-	-	45,2	-	10,3	-126,8
3b	61,65	71,15			44,9		8,9	-125,9
4a	62,25	71,65	-	-	-	-	-	+2,26
4b	61,64	71,10						-3,2
5a	63,10	71,85	-	-	54,8	-	8,4	+3,8
5b	62,78	71,20			53,9		7,2	+5,2
6a	69,71	71,78	18,02	-	-	105,3	-	-18,9
6b	68,52	71,25	15,62			100,2		-27,5
7a	69,81	78,95	18,02	-	-	106,8	-	-19,0
7b	68,21	78,48	15,60			101,5		-27,0
8a	64,62	78,80	18,12	33,5	-	105,9	-	+4,5
8b	63,95	78,25	15,70	29,4		101,2		+5,8
9a	62,98	78,85	-	-	55,3	-	8,4	+4,5
9b	61,52	78,20			54,6		6,9	+5,8

Das ^1H -NMR-Spektrum der Isomeren **3a** und **3b**, bei -40°C aufgenommen, zeigt ein klares Aufspaltungsmuster für die Protonenresonanzen der CH_3OP -Gruppierung. Diese Resonanz ist in ein Dublett von Doublets aufgespalten. Die δ (H)- und $^3\text{J}(\text{PH})$ Werte von 1,90 und 1,60 ppm bzw. 8,30 und 7,10 Hz zeigen eine axiale und eine äquatoriale Stellung der an Phosphor gebundenen CH_3O -Gruppierungen (Tabelle II, III). Man erkennt als Resonanz für H-5 jeweils ein Dublett von Triplets mit δ (H)-Werten von 1,90 und 1,60 ppm. Das Verhältnis der cis- und trans-Isomeren **3a** und **3b** ist bei -40°C in Lösung 6:4 (Gleichung 16).



Die beobachteten δ (P)-Werte von **3a** und **3b** (Tabelle IV) sind im Einklang mit denen der 5-Methyl-, 5-t-Butyl-2-methoxy-1,3,2-dioxaphosphorinane, die in Lit.^{23,26,27} beschrieben wurden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** und **3b** zeigt für die Kohlenstoffatome der axialen und äquatorialen CH_3O -Gruppen Resonanzen bei δ (C) 45,2 und 44,9 ppm. Die Resonanz der CH_3OP -Gruppierung ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett von Doublets mit $^2\text{J}(\text{PC})$ -Werten von 10,3

und 8,9 Hz aufgespalten. Die Unterschiede zwischen den Kopplungskonstanten $J(P—O—C—H)$ in **3a** und **3b** zeigen eine Abhängigkeit von der Natur der Substituenten am Phosphor und am C-5-Atom bzw. vom Substituentenmuster des Phosphoratoms (Tabelle III).

Wie bereits von J. P. Majoral beschrieben wurde,^{28,29} führt die Erhöhung der Elektronegativität der Substituenten an Phosphor zu einer Vergrößerung der $J(P—O—C—H_e)$ -Werte.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Isomere (**5–9**) **a** und **b** liefern bei Raumtemperatur nur breite Resonanzen, die eine Zuordnung der verschiedenen Phosphoratome nicht zuläßt. Deshalb wurden ^{31}P -NMR-Spektren bei -20°C und bei -40°C aufgenommen. Es wurden jeweils zwei Signale für die unterschiedlichen Stereoisomere **a** und **b** registriert (Tabelle IV). Diese Ergebnisse bestätigen die Existenz eines angenommenen dynamischen Konformationsgleichgewichts Sessel-Sessel. Es wurde festgestellt, daß im Falle der Isomere **5a**, **5b** und **9a**, **9b** die cis-Isomere **5a** und **9a** thermodynamisch bevorzugt sind (Gleichung 13, 14). Im Falle der Isomere **7a** und **7b** bzw. **8a** und **8b** wurde das Verhältnis der cis- und trans-Isomere bereits bestimmt.^{3,8}

Es wurde gezeigt, daß die cis-Isomere mit der CH_3 -Gruppe in axialer Stellung thermodynamisch bevorzugt sind (Gleichung 11, 12). Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Isomere **4a** und **4b** kann geschlossen werden, daß die Gleichheit der Kopplungskonstanten $J(P—O—C—H_e)$ (10,5 Hz) und $J(P—O—C—H_a)$ (10,5 Hz) auf das Konformationsgleichgewicht Sessel-Sessel zurückzuführen ist (Tabelle III). Die Resonanz der HP-Gruppierung ist deutlich in ein Dublett von Doublets aufgespalten mit δ (H)- und $J(\text{PH})$ -Werten von 6,89 und 6,96 ppm bzw. 667,30 und 713,20 Hz. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Literaturdaten für verwandte Verbindungen.^{30–32}

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.³³ NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: JEOL-AH 100, Varian-AH 60, AC 200 der Firma BRUKER, WP-60 der Firma BRUKER. (^{13}C : 37,7 MHz). Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden Lösungen der Substanzen in CDCl_3 , Dioxan und CD_3CN verwendet. Infrarotspektren: Perkin-Elmer 457. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden Lösungen der Substanzen in CHCl_3 , Dioxan, C_6H_6 sowie KBr -Preßlinge verwendet.

Darstellung von 5-Nitro-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan 1. Zu einer Lösung von 12,1 g (0,1 mol) 2-Nitro-1,3-propandiol und 20 g (0,2 mol) Triethylamin in 200 ml Dioxan wird innerhalb von 3 h bei R.T. eine Lösung von 11,7 g (0,1 mol) Methyldichlorphosphin in 50 ml Dioxan getropft. Nach weiteren 48 h Röhren bei 45°C wird ausgefallenes Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei R.T. so weit eingeengt bis sich die Reaktionslösung trübt. Nach kurzem Erwärmen auf 70°C wird das Reaktionsgemisch filtriert. Nach Zugabe von 50 ml Hexan kristallisierte das Rohprodukt bei -30°C . Die ausgefallenen Kristalle werden aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 4,5 g (27%); Schmp. 41–43°C $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_4\text{P}$ (165,06)
 Ber. C 29,09 H 4,84 P 18,78
 Gef. C 29,58 H 5,02 P 18,40

Darstellung von 5-Nitro-2-chloro-1,3,2-dioxaphosphorinan 2. Zu einer Lösung von 13,75 g (0,1 mol) Phosphortrichlorid in 200 ml Dichlormethan wird innerhalb von 8 h bei 40°C eine Lösung von 12,1 g (0,1 mol) 2-Nitro-1,3-propandiol in 50 ml Dichlormethan getropft. Nach weiterem Röhren (2 d) unter Rückfluß wird die Lösung im Vakuum zu einer zähen, leicht braunen Flüssigkeit eingeengt, die nicht kristallisiert werden kann. Für weitere Versuche wird das Rohprodukt eingesetzt.

Ausbeute: 13,8 g (74%) $C_3H_5ClNO_4P$ (185,49)
 Ber. C 19,40 H 2,69 N 7,54 P 16,71
 Gef. C 19,89 H 2,93 N 7,87 P 16,52

Darstellung von 5-Nitro-2-methoxy-1,3,2-dioxaphosphorinan 3. Zu einer Lösung von 1,6 g (0,05 mol) Methanol und 10,10 g (0,1 mol) Triethylamin in 100 ml THF wird unter kräftigem Rühren bei 0°C innerhalb von 3 h eine Lösung von 9,72 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-chlor-1,3,2-dioxaphosphorinan 2 in 50 ml THF getropft. Nach weiterem Rühren (5 h) bei R.T. wird ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zu einem farblosen Öl eingeengt, das nicht kristallisiert werden kann.

Ausbeute: 4,5 g (49%) $C_4H_8NO_5P$ (181,07)
 Ber. C 26,51 H 4,41 N 7,73 P 17,12
 Gef. C 26,23 H 4,58 N 7,81 P 17,02

Umsetzung von 5-Nitro-2-chlor-1,3,2-dioxaphosphorinan 2 mit Wasser; Darstellung von 5-Nitro-2-H-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan 4. Zu einer Lösung von 9,27 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-chlor-1,3,2-dioxaphosphorinan 2 und 6,10 g (0,06 mol) Triethylamin in 100 ml THF wird unter kräftigem Rühren bei 0°C innerhalb von 0,5 h eine Lösung von 0,9 g (0,05 mol) Wasser in 10 ml THF getropft. Nach weiterem Rühren 2 h bei R.T. wird ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand im Vakuum bei 0,02 mm Hg fraktioniert. Aus dem Isomerengemisch wird Verbindung 4 aus Benzol-Ether (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,8 g (57%); Schmp. 85–87°C $C_3H_6NO_5P$ (167,04)
 Ber. C 21,55 H 3,59 N 8,38 P 18,56
 Gef. C 21,86 H 3,62 N 8,45 P 18,32

Darstellung von 5-Nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan 6. a) Umsetzung von 5-Nitro-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan 1 mit NO_2 : Eine Lösung von 8,25 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan 1 in 100 ml Toluol wird in einem Schlenkrohr mit flüssigem Stickstoff eingefroren und 3,68 g (0,08 mol) NO_2 aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 3 h auf R.T. erwärmt. Beim Auftauen werden Farbveränderungen der Reaktionsmischung von farblos (N_2O_4) über blau (N_2O_3) nach grünblau und eine Gasentwicklung beobachtet. Nach Abkondensieren der flüchtigen Komponenten kristallisierte das Rohprodukt bei –30°C. Es wird aus Chloroform/Diethylether (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 3,6 g (35%); Schmp. 43–45°C $C_4H_8NO_6P$ (197,07)
 Ber. C 24,36 H 4,06 N 7,14 P 15,73
 Gef. C 23,98 H 4,21 N 7,02 P 15,56

Darstellung von 5-Nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan 6. a) Umsetzung von 5-Nitro-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan 1 mit NO_2 : Eine Lösung von 8,25 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan 1 in 100 ml Toluol wird in einem Schlenkrohr mit flüssigem Stickstoff eingefroren und 3,68 g (0,08 mol) NO_2 aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 3 h auf R.T. erwärmt. Beim Auftauen werden Farbveränderungen der Reaktionsmischung von farblos (N_2O_4) über blau (N_2O_3) nach grünblau und eine Gasentwicklung beobachtet. Nach Abkondensieren der flüchtigen Komponenten kristallisierte das Rohprodukt bei –30°C. Es wird aus Chloroform/diethylether (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,8 g (53%); Schmp. 91–93°C $C_4H_8NO_5P$ (181,07)
 Ber. C 26,51 H 4,41 N 7,73 P 17,12
 Gef. C 26,65 H 4,53 N 7,61 P 17,09

b) Umsetzung von 5-Nitro-2H-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan 4 mit NaH und mit CH_3I : Zu einer Lösung von 8,35 g (0,05 mol) 5-Nitro-2H-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan 4 in 100 ml Dioxan werden 1,2 g (0,05 mol) NaH gegeben und das Gemisch bei R.T. 18 h gerührt. Anschließend wird zum Reaktionsgemisch eine Lösung von 7 g (0,05 mol) Methyljodid in 20 ml Dioxan unter Rühren bei 5°C getropft und bei R.T. noch weitere 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und das Produkt aus dem Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt und mit 50 ml Diethylether versetzt. Das Produkt kristallisiert bei –30°C.

Ausbeute: 1,6 g (17%); Schmp. 91–93°C $C_4H_8NO_5P$ (181,07)
 Ber. C 26,51 H 4,41 N 7,73 P 17,12
 Gef. C 26,27 H 4,62 N 7,85 P 16,92

c) Umsetzung von 5-Nitro-2-methoxy-1,3,2-dioxaphosphorinan **3** mit Methyljodid: Zu einer Lösung von 9,05 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-methoxy-1,3,2-dioxaphosphorinan **3** in 100 ml Dioxan werden bei 5°C binnen 1 h 7,09 g (0,05 mol) Methyljodid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 h bei 40°C gerührt, anschließend auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Bei -30°C fiel das Rohprodukt aus. Es wird aus Dichlormethan-Ether (1:3) umkristallisiert.

Ausbeute: 5,8 g (64%); Schmp. 91–93°C $C_4H_8NO_5P$ (181.07)

Ber. C 26,51 H 4,41 N 7,73 P 17,12

Gef. C 26,68 H 4,58 N 7,69 P 17,28

*Darstellung von 5-Nitro-5-brom-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **7**.* Zu einer Lösung von 7,09 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **6** in 50 ml Dioxan werden innerhalb von 30 Minuten, unter kräftigem Rühren, bei 20°C 50 ml wäßrige 4%-ige NaOH-Lösung getropft. Nach weiterem Rühren (0,5 h) bei R.T. wird die Reaktionsmischung einer Lösung von 8 g (0,05 mol) Br_2 in 200 ml Ethylacetat bei -5°C binnen 4 h zugetropft. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 0°C ließ man auf R.T. erwärmen und eine Stunde rühren. Anschließend wird der pH-Wert der Reaktionslösung durch 2N HCl-Lösung auf 6,5–7 eingestellt. Die organische Phase wird mit einem Scheidetrichter von der wäßrigen Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend filtriert. Das Filtrat wird in Vakuum auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Bei -30°C fiel das Rohprodukt aus, das abfiltriert, dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 6,5 g (63%); Schmp. 160–162°C $C_4H_7BrNO_5P$ (260)

Ber. C 18,46 H 2,69 N 5,38 P 11,92

Gef. C 18,68 H 2,78 N 5,23 P 11,40

*Darstellung von 5-Nitro-2,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **8**.* Zu einer Lösung von 7,09 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **6** in 200 ml Ethylester werden binnen 30 Minuten unter kräftigem Rühren bei 20°C 50 ml wäßrige 4%-ige NaOH-Lösung getropft. Nach weiterem Rühren (0,5 h) bei R.T. werden bei 10°C innerhalb von 2 Stunden 3 g (0,06 mol) Methylchlorid eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 h bei 40°C gerührt und anschließend der pH-Wert der Reaktionslösung mit 2N HCl-Lösung auf pH 6,5–7 eingestellt. Die organische Phase wird von der wäßrigen Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Bei -30°C fällt das Produkt aus, das abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 4,8 g (62%); Schmp. 131–132°C $C_5H_{10}NO_5P$ (195,08)

Ber. C 30,76 H 5,12 N 7,17 P 15,89

Gef. C 31,05 H 5,25 N 7,23 P 15,51

*Darstellung von 5-Nitro-5-brom-2-methoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **9**.* Zu einer Lösung von 10,55 g (0,05 mol) 5-Nitro-2-ethoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan **5** in 200 ml Ethylacetat werden innerhalb von einer Stunde unter kräftigem Rühren bei 20°C 50 ml wäßrige 4%-ige NaOH-Lösung getropft. Nach weiterem Rühren (1 h), bei R.T. wird die Reaktionsmischung einer Lösung von 8 g (0,05 mol) Br_2 in 100 ml Ethylacetat bei -5°C binnen 3 h, tropfenweise zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren lässt man auf R.T. erwärmen und der pH-Wert der Reaktionslösung wird mit 2N HCl-Lösung auf 6,5–7 eingestellt. Die organische Phase wird von der wäßrigen Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens eingeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Bei -30°C fiel das Produkt aus, das nach Filtration dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 7,8 g (60%); Schmp. 110–112°C $C_5H_7BrNO_6P$ (289,99)

Ber. C 20,68 H 3,10 N 4,82 P 10,68

Gef. C 20,89 H 3,19 N 4,75 P 10,42

DANK

Mein Dank gilt dem Arbeitsamt Braunschweig für finanzielle Unterstützung im Rahmen einer Arbeitsbeschaffungsmaßnahme und Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, für seine Hilfe bei der Abfassung dieses Manuskriptes.

LITERATUR

1. R. Valceanu und I. Neda, *Rev. Chim.*, **27**, 933 (1976).
2. I. Neda und R. Valceanu, *Rev. Chim.*, **31**, 1053 (1980).
3. R. Valceanu und I. Neda, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 131 (1980).
4. R. Valceanu und I. Neda, *Rev. Chim.*, **31**, 964 (1980).
5. I. Neda, I. Motoc, R. Valceanu und N. Valceanu, *Rev. Chim.*, **33**, 920 (1982).
6. R. Valceanu, N. Valceanu und I. Neda, *Rev. Chim.*, **34**, 880 (1983).
7. J. H. Biellmann, R. F. May und J. E. Heard, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1809 (1983).
8. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, T. A. Guseva, T. A. Zeblikova, L. M. Kozbov und L. M. Shermergor, *Zhur. Obshch. Khim.*, **45**, 1432 (1975).
9. L. Riesel und D. Sturm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **539**, 183 (1986).
10. M. S. Anson und C. McGuigan, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1987**, 1275.
11. W. J. Stec, A. Okruszek und J. Michalski, *J. Org. Chem.*, **41**, 233 (1976).
12. E. A. Amonoo-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw und B. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4296.
13. J. Breker und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 1307 (1990).
14. P. G. Cookson, A. G. Davies und N. Fazal, *J. Organomet. Chem.*, **99**, (1975) C 31.
15. M. Kainosh, T. Morofushi und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 845 (1996).
16. A. E. Arbuzov und Zaroastrova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, **1952**, 779.
17. J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8224 (1972).
18. J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4659 (1973).
19. W. G. Bentruide, Han-Wan Tan und K. C. Yee, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 573 (1975).
20. W. G. Bentruide und Han-Wan Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4666 (1973).
21. L. Ernst, P. G. Jones, P. Look-Herber und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 35 (1990).
22. H. F. Shook und L. D. Quin, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2193.
23. J. H. Hargis und W. G. Bentruide, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 5365.
24. K. Bergesen und P. Albrichtsen, *Acta. Chem. Scand.*, **26**, 1680 (1972).
25. W. G. Bentruide, K. C. Yee, R. D. Bertrand und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 797 (1971).
26. D. Z. Denney und D. B. Denney, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1930 (1966).
27. W. G. Bentruide und J. H. Hargis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7136 (1970).
28. J. P. Majoral, R. Puzol und J. Navech, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 3146.
29. J. P. Majoral und J. Navech, *Spectrochim. Acta. A*, **28**, 2241 (1972).
30. M. Mikolayczyk und J. Luczak, *Tetrahedron*, **28**, 5411 (1972).
31. A. A. Borisenko, N. M. Sergeyev, E. YE. Nifantév und Yu. A. Ustynyuk, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1972**, 406.
32. J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **42**, 1549 (1977).
33. Autorenkollektiv, "Organikum", Nachdruck der 15. Aufl., S. 783ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1985).