

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 -HYDROXYPHOSPHINOXIDE UND -SULFIDE DURCH ADDITION VON DIMETHYLPHOSPHINOXID BZW. -SULFID AN ALDEHYDE UND KETONE

Jens R. Goerlich^a; Reinhard Schmutzler^a

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

To cite this Article Goerlich, Jens R. and Schmutzler, Reinhard(1995) ' α -HYDROXYPHOSPHINOXIDE UND -SULFIDE DURCH ADDITION VON DIMETHYLPHOSPHINOXID BZW. -SULFID AN ALDEHYDE UND KETONE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 101: 1, 213 – 220

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042519

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042519>

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 -HYDROXYPHOSPHINOXIDE UND -SULFIDE DURCH ADDITION VON DIMETHYLPHOSPHINOXID BZW. -SULFID AN ALDEHYDE UND KETONE

JENS R. GOERLICH und REINHARD SCHMUTZLER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
 Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland*

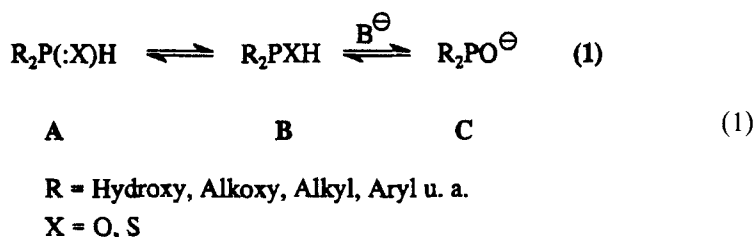
(Received October 18, 1994)

$\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ and $\text{Me}_2\text{P}(\text{:S})\text{H}$ reacted with several aldehydes with formation of the corresponding tertiary phosphine oxides and sulfides 1–5. While the phosphoryl compounds 1 and 3 show intramolecular hydrogen bridges of the type $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ (IR spectroscopy), no analogous bridges were observed in the case of the thiophosphoryl compounds 2, 4 and 5. $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ also reacted with diacetylmonoxime to give the mono-adduct 6 and with 1,1'-diacetylferrocene to give the di-adduct 7. In both cases the addition took place only in the presence of KO^tBu (6: excess KO^tBu , 7: catalytic amounts).

Key words: Dimethylphosphine oxide, -sulfide, 1,1'-Diacetylferrocene, addition reactions.

EINLEITUNG

Phosphorverbindungen mit dem Strukturelement $\text{P}(\text{:X})\text{H}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) (Abkömmlinge der phosphorigen, phosphonigen und phosphinigen Säure sowie ihrer Thio-Analoga) können gemäß Gl. (1) in zwei tautomeren Formen, **A** und **B**, vorliegen,



wobei das Gleichgewicht in den meisten Fällen weit auf der linken Seite liegt.¹ Eine Ausnahme stellen die trifluormethylsubstituierten Vertreter des Typs $(\text{CF}_3)_2\text{PXH}$ ($\text{X} = \text{O}$: Lit.,^{1–3} $\text{X} = \text{S}$: Lit.⁴) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{POH}$ ⁵ dar, die überwiegend in der Säureform **B** vorliegen.

Nichtsdestoweniger sind auch Verbindungen, bei denen NMR-spektroskopisch das $\lambda^3\text{P}$ -Tautomer **B** nicht nachweisbar ist, in der Lage, sich aus dieser Säureform **B** heraus, an Kohlenstoff-Element-Doppelbindungen anzulagern.

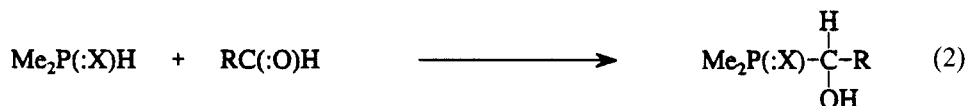
Die Addition von Dimethylphosphinoxid bzw. -sulfid an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen ist in der Vergangenheit eingehend untersucht worden.^{6–8} Ebenso wurde die Addition von Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{H}$ an 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin, ein Syntheseäquivalent für das unter Normalbedingungen unbeständige N-Methylformimin, beschrieben.⁹

UMSETZUNG VON DIMETHYLPHOSPHINOXID UND -SULFID MIT ALDEHYDEN

Ergänzend zu den Untersuchungen von M. Well^{7,8} erschien es von Interesse, die Addition von Dimethylphosphinoxid und -sulfid an komplexere aldehydische Systeme zu untersuchen.

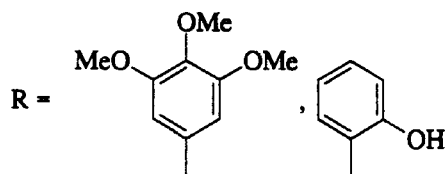
Mechanistisch läßt sich eine derartige Additionsreaktion folgendermaßen beschreiben: im ersten Schritt greift das Phosphoratom aus der $\lambda^3\text{P}$ -konfigurierten Säureform **B** heraus den Carbonylkohlenstoff nucleophil an, die im zweiten Schritt sich anschließende Wanderung des Protons zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe führt dann zu α -Hydroxyphosphinoxiden bzw. -sulfiden als Produkt. Derartige Additionsreaktionen lassen sich durch Basen, die das Gleichgewicht in Gl. (1) durch Deprotonierung der Säureform **B** nach rechts zum Anion **C** verschieben, katalysieren.¹⁰⁻¹² Die Art der verwendeten Base ist von der Reaktivität sowohl der Phosphorkomponente als auch der Carbonylverbindung abhängig. Verwendung fanden u. a. NEt_3 , NaOH und Alkalimetallalkoholate.

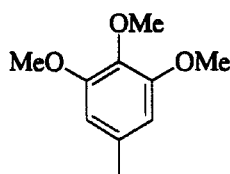
Die Umsetzung von Dimethylphosphinoxid bzw. sulfid mit Aldehyden lieferte nach Gl. (2) in guten Ausbeuten die entsprechenden α -Hydroxyphosphinoxide bzw.



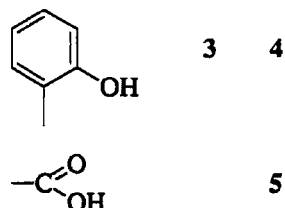
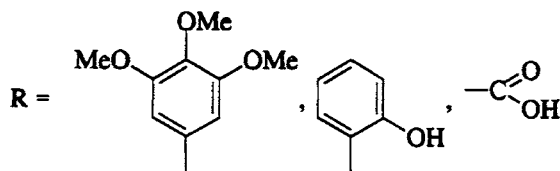
Rest R in $\text{RC}(:\text{O})\text{H}$:

X = O:



R =	X =
	O S
	1 2

X = S:



-sulfide 1–5. Im Fall der Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid mit 3,4,5-Tri-methoxybenzaldehyd und Salicylaldehyd erwies sich, daß basische Katalyse (KOME) vonnöten war.

Die Verbindungen 1–5 fielen als farblose, auch in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder THF schwerlösliche Feststoffe an, so daß sie durch einfache Filtration des Reaktionsgemisches isoliert werden konnten. Die Ausbeuten waren durchweg hoch.

Die $\delta(\text{P})$ -Werte liegen in dem für λ $^4\text{P(V)}$ -Verbindungen zu erwartenden Bereich^{13,14} innerhalb eines Intervalls von nur 6.2 ppm (Tabelle I). Der Substituent R in der Carbonylkomponente $\text{RC}(\text{:O})\text{H}$ übt somit nur einen geringen Einfluß auf die Lage der ^{31}P -NMR-Resonanzen aus. Auch die Differenz zwischen den $\delta(\text{P})$ -Werten strukturanaloger Phosphinoxide bzw. -sulfide ist beim Verbindungspaar 1/2 mit maximal 3 ppm gering. Dies entspricht den Beobachtungen, die M. Well bei ähnlichen Systemen machte.⁸ Entgegen den Erwartungen, die aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Schwefel eine deutliche, ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachzuweisende Entschirmung des Phosphoratoms in den Sauerstoffverbindungen vermuten ließen, ist im Fall von 1/2 eine Tieffeld-Verschiebung und für 3/4 eine nur geringe Hochfeldverschiebung des $\delta(\text{P})$ -Wertes der Schwefel- im Vergleich zur strukturanalogen Sauerstoff-Verbindung zu beobachten (Tabelle I).

Die beiden an das Phosphoratom gebundenen Methylgruppen der Verbindungen 1–5 sind, bedingt durch die Nachbarschaft des asymmetrischen α -Kohlenstoffatoms, nicht äquivalent und zeigen in den ^1H -NMR-Spektren jeweils ein Dublett, wobei $^2J(\text{PH})$ 12–13 Hz beträgt. Ebenso durch Kopplungen $^2J(\text{PH})$ sind die Resonanzen der $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ -Protonen charakterisiert, wobei $^2J(\text{PH})$ jedoch nur 1.83 (2) bis 7.0 Hz (3) beträgt. Die Resonanz der $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ -Protonen erscheint in den ^1H -NMR-Spektren stets als verbreitertes Singulett.

Die Verbreiterung und die bathochrome Verschiebung der OH-Banden in den IR-Spektren der Verbindungen 1–5 beweist das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen.¹⁵ Bei den Verbindungen 1 und 3 ist zudem eine Verbreiterung und bathochrome Verschiebung der $\text{P}=\text{O}$ -Banden festzustellen, was intramolekulare Wechselwirkungen des Typs $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ nahelegt.¹⁵ Dagegen sind die $\text{P}=\text{S}$ -Banden durchweg als scharfe Signale zu beobachten (Tabelle I).

Die EI-Massenspektren der Verbindungen 1–5 zeigen in allen Fällen das Molekölion in zumeist beträchtlicher Intensität. Signifikante Signale hoher Intensität werden durch Ionen hervorgerufen, die durch Abspaltung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})\text{H}$ oder $\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})$ aus dem Molekölion resultieren. Infolgedessen sind auch die Fragmentionen $[\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})\text{H}]^+$ oder $[\text{Me}_2\text{P}(\text{:X})]^+$ stets in hoher Intensität zu beobachten. In allen Fällen wird der Basispeak durch Fragmentionen erzeugt, die durch Spaltung einer $\text{P}-\text{C}$ -Bindung aus dem Molekölion hervorgehen.

An dieser Stelle sei die beträchtliche physiologische Wirksamkeit der zu 5 analogen Sauerstoffverbindung $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{:O})\text{OH}$ erwähnt, die im Mittelpunkt von noch anhaltendem Interesse steht.^{16–18}

TABELLE I

 ^{31}P -NMR und IR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1–5

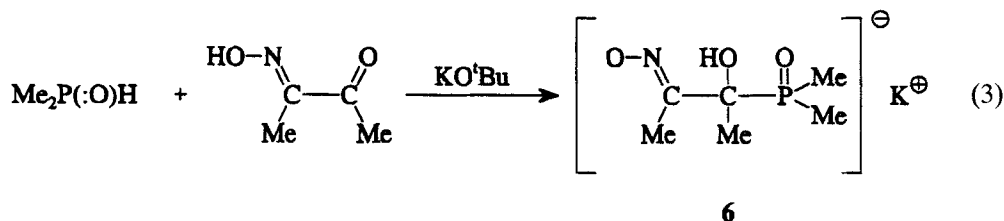
Verb.Nr.	1	2	3	4	5
$\delta(\text{P})$	44.73	47.71	50.93	49.97	45.61
	(DMSO- d_6)	(CDCl_3)	(DMSO- d_6)	(CDCl_3)	(CD_3CN)
IR (Hexan):					
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1140 (s, br)		1150 (s, br)		
$\nu(\text{P}=\text{S})$		760 (vs)		855 (s)	732 (s)
$\nu(\text{O}-\text{H})$	2800 (s, br)	2820 (s, br)	2910 (s, br)	3050 (s, br)	2810 (s, br)

Röntgenstrukturanalytische und CP/MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen von im Rahmen dieser Arbeit und nach Lit.⁸ synthetisierten α -Hydroxyphosphinsulfiden sollen in Kürze an anderer Stelle veröffentlicht werden.¹⁹

UMSETZUNG VON DIMETHYLPHOSPHINOXID MIT DIACETYLMONOXIM

Abhängig von den Substituenten R in 1,2-Diketonen $RC(:O)C(:O)R$ reagieren diese mit Dimethylphosphinoxid bzw. -sulfid zu Mono- oder Diadditions-Produkten. So erfolgt Diaddition ausschließlich dann, wenn $R = H$ ist; selbst die wenig raumerfüllende Methylgruppe und die durch ihren Elektronenzug aktivierende Phenylgruppe bedingen, wohl aus sterischen Gründen, selektive Monoaddition.⁶⁻⁸

Gleiches erfolgt bei der Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit Diacetylmonoxim. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Reaktionen ist jedoch basische Katalyse mit KO^tBu nötig. Entsprechend den Erwartungen addierte sich $Me_2P(:O)H$ gemäß Gl. (3) lediglich an eine der beiden Kohlenstoff-Element-Doppelbindungen



in Diacetylmonoxim. Es erfolgte ausschließlich Addition an die $C=O$ -Doppelbindung, wie am Nichtauftreten der $C=O$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum des Produktes **6** erkannt werden konnte.

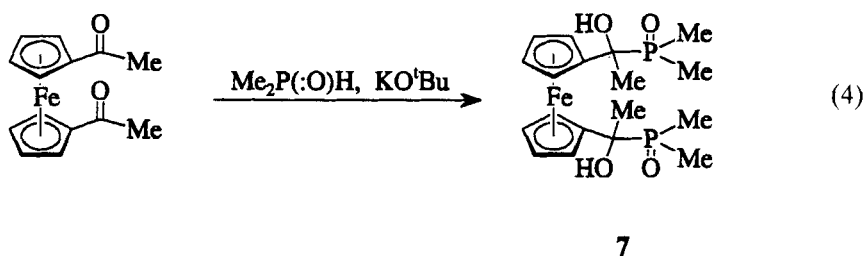
Dies wird durch die größere Elektronenarmut des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe bedingt. Eine entscheidende Rolle dürfte auch die Tatsache spielen, daß es durch Einsatz von überschüssigem KO^tBu zur Deprotonierung der $C=NOH$ -Gruppe kam, wodurch das N-ständige Kohlenstoffatom aufgrund der Beteiligung der Grenzstruktur $^{-}C=N=O$ gegenüber dem Angriff von Nukleophilen deaktiviert wurde. Isoliert wurde schließlich, trotz Waschen von **6** mit Wasser, das Kaliumsalz des phosphorylierten Oxims als farbloser Feststoff. Unsere Annahme, daß in **6** die N-ständige Hydroxygruppe deprotoniert vorliegt, stützt sich darauf, daß im 1H -NMR-Spektrum von **6** das Signal des OH-Protons der an C^2 gebundenen Hydroxygruppe im von **1-5** bekannten Verschiebungsbereich zu beobachten ist ($\delta(H) = 5.23$ ppm).

Der $\delta(P)$ -Wert von **6** liegt mit 54.81 ppm ($CDCl_3$) im erwarteten Bereich; wurde er in D_2O bestimmt, so beobachtete man eine Tieffeldverschiebung um nahezu 7 ppm. Das Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Salzsäure führte nicht etwa zur Hydrolyse des Salzes, sondern zur kompletten Zersetzung von **6** unter Bildung zahlreicher, nicht identifizierbarer phosphorhaltiger Verbindungen. Als Ursache dafür sind Polymerisationsvorgänge im sauren Medium oder der Beckmann-Um-

lagerung von Oximen²⁰ verwandte Reaktionen, leider von unselektiver Natur, denkbar.

UMSETZUNG VON DIMETHYLPHOSPHINOXID MIT 1,1'-DIACETYLFERROCEN

Erst unter der katalytischen Wirkung von Kalium-*n*-butylat reagierte auch 1,1'-Diacetylferrocen, obwohl als elektronenreiches Diketon gegenüber Additionen an die C=O-Doppelbindungen desaktiviert, mit zwei Äquivalenten Dimethylphosphinoxid zum Diaddukt **7** (Gl. (4)). Offenbar ist der räumliche Abstand der Car-



bonylgruppen voneinander so groß, daß das Monoaddukt gegenüber der Addition eines zweiten Moleküls Dimethylphosphinoxid, anders als vorstehend für die Addition von $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ an Diacetyl oder Benzil beschrieben, nicht desaktiviert wird.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** ist nur ein Signal zu beobachten, was auf einen stereoselektiven Reaktionsverlauf hindeutet. Vermutlich ist eine bestimmte Anordnung der $\text{C}(\text{OH})\text{MeP}(\text{:O})\text{Me}_2$ -Gruppen zueinander derartig bevorzugt, daß sie ausschließlich gebildet wird. Als Gründe kommen dafür zum einen sterische bzw. elektronische Wechselwirkungen dieser Gruppen untereinander, zum anderen die Bildung von intramolekularen Wasserstoff-Brücken maximaler Stärke in Frage. Literaturbekannt ist die stereoselektive Addition von Metallorganen an die C=O-Doppelbindungen in 1,1'-Diacetylferrocen.^{21–23} Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** zeigt für die Protonen der phosphorständigen Methylgruppen einander überlagernde, nicht aufgelöste Multipletts. Die magnetische Nichtäquivalenz der Protonen solcher Methylgruppen in Addukten von Dimethylphosphinoxid und -sulfid an Carbonylverbindungen, in welchen das Phosphoratom an ein optisch aktives Kohlenstoffatom gebunden ist, ist von uns bereits wiederholt beobachtet worden.^{7–9} IR-spektroskopisch lassen sich Wasserstoffbrücken des Typs $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ anhand der bathochromen Verschiebung der OH- und $\text{P}=\text{O}$ -Schwingungsbanden nachweisen.¹⁵ Zudem tritt die O—H-Bande deutlich verbreitert auf. Nicht klären ließ sich, ob die Wasserstoffbrücken zwischen den oder innerhalb der beiden $\text{C}(\text{OH})\text{MeP}(\text{:O})\text{Me}_2$ -Gruppen lokalisiert sind. Massenspektrometrisch läßt sich das aus dem Molekülion durch Abspaltung von zwei Molekülen $\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$, in Umkehrung der Darstellung von **7** entstehende Ion als schwerstes Fragment und gleichzeitig als Basis-Peak bei m/z 270 beobachten. Die aussagekräftigsten phosphorhaltigen Ionen sind $[\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{C}(\text{OH})\text{Me}]^+$ bei m/z 121 und $[\text{Me}_2\text{P}(\text{:O})\text{H}]^+$ bei m/z 78.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeitsbedingungen entsprachen den in Lit.⁹ angegebenen. Die verwendeten Verbindungen waren im Handel erhältlich oder am Institut vorhanden. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt: $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$,⁶ 1,1'-Diacetylferrocen.²⁴ Abkürzungen: i. V.: im Vakuum (0.1 mm Hg), RT: Raumtemperatur.

Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd; Darstellung von Dimethyl-(hydroxy(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl)phosphinoxid 1

Bei RT wurden zu einer Lösung von 19.58 g (99.8 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in 60 ml CH_2Cl_2 7.91 g (101 mmol) Dimethylphosphinoxid gegeben und das Gemisch 5 d bei RT gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Et_2O und 20 ml n-Hexan gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute an **1**: 24.8 g (90.6%); Fp.: 158°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{H}_3\text{O}_5\text{P}$ (274.25), gef.: C, 52.49; H, 7.05; ber.: C, 52.55; H, 6.98.

—¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 1.21 [d, 3 H, ²J(PH) 12.38, PCH_3], 1.40 [d, 3 H, ²J(PH) 13.26, PCH_3], 3.34 [s, 1 H, OH], 3.65 [s, 3 H, p- OCH_3], 3.75 [s, 6 H, m- OCH_3], 4.80 [d, 1 H, ²J(PH) 1.96, C(OH)H], 6.68 [s, 2 H, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_2$]; —MS (70 eV): m/z (%) = 274 (24) $[\text{M}]^+$, 259 (2) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 243 (43) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 196 (100) $[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{POH}]^+$, 181 (43) $[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{POH} - \text{CH}_3]^+$, 169 (57) $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 138 (36) $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 78 (38) $[(\text{CH}_3)_2\text{POH}]^+$.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid mit 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd; Darstellung von Dimethyl-(hydroxy(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl)phosphinsulfid 2

Zu einer Lösung von 2.96 g (15.1 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei RT 1.60 g (15.1 mmol) Dimethylphosphinsulfid und 0.1 g Kaliummetholat gegeben. Es wurde 7 d bei RT gerührt, das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, von der organischen Phase das Lösungsmittel i. V. entfernt und der verbliebene farblose Feststoff zweimal mit jeweils 5 ml Ether gewaschen. Ausbeute an **2**: 4.26 g (97.2%); Fp.: 104–106°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{PS}$ (290.32), gef.: C, 49.51; H, 6.64; S, 11.33; ber.: C, 49.65; H, 6.60; S, 11.05.

—¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.58 [d, 3 H, ²J(PH) 12.87, PCH_3], 1.67 [d, 3 H, ²J(PH) 12.77, PCH_3], 3.84 [s, 3 H, p- OCH_3], 3.85 [s, 6 H, m- OCH_3], 4.58 [s, 1 H, OH], 4.86 [d, 1 H, ²J(PH) 1.83, C(OH)H], 6.67 [d, 2 H, ²J(PH) 2.25, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_2$]; —MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290 (2) $[\text{M}]^+$, 197 (100) $[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})]^+$, 110 (62) $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}]^+$, 95 (58) $[\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{OH}]^+$, 77 (21) $[(\text{CH}_3)_2\text{PO}]^+$.

Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit Salicylaldehyd (o-Hydroxybenzaldehyd); Darstellung von Dimethyl-(hydroxy(o-hydroxyphenyl)methyl)phosphinoxid 3

Zu einer Lösung von 13.18 g (0.108 mol) Salicylaldehyd in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei RT 8.5 g (0.109 mol) Dimethylphosphinoxid gegeben und das Gemisch 5 d bei RT gerührt, wobei beginnend nach 2 h das Ausfallen eines farblosen Feststoffes zu beobachten war. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 10 ml Et_2O und mit 20 ml n-Hexan gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute an **3**: 19.85 g (91.8%); Fp.: 176°C.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (200.17), gef.: C, 53.91; H, 6.56; ber.: C, 54.00; H, 6.55.

—¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 1.28 [d, 3 H, ²J(PH) 12.85, PCH_3], 1.42 [d, 3 H, ²J(PH) 12.92, PCH_3], 3.36 [s, 1 H, C(OH)H], 5.16 [d, 1 H, ²J(PH) 7.00, C(OH)H], 6.79–7.37 [m, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 9.72 [s, 1 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$]; —MS (70 eV): m/z (%) = 200 (21) $[\text{M}]^+$, 123 (11) $[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{PO}]^+$, 95 (23) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}]^+$, 78 (100) $[(\text{CH}_3)_2\text{POH}]^+$, 77 (19) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid mit Salicylaldehyd; Darstellung von Dimethyl-(hydroxy(o-hydroxyphenyl)methyl)phosphinsulfid 4

Die Umsetzung wurde wie für **2** beschrieben durchgeführt. Ansatz: 2.01 g (21.4 mmol) Dimethylphosphinsulfid; 2.70 g (22.1 mmol) Salicylaldehyd in 20 ml CH_2Cl_2 ; 10 mg Kaliummetholat. Ausbeute: 4.15 g (89.7%); Fp.: 74–76°C.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{PS}$ (216.24), gef.: C, 50.65; H, 6.12; S, 15.03; ber.: C, 49.99; H, 6.06; S, 14.83.

—¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.59 [d, 3 H, ²J(PH) 12.95, CH_3], 1.68 [d, 3 H, ²J(PH) 12.71, CH_3], 4.76 [s, 1 H, C(OH)H], 5.16 [d, 1 H, ²J(PH) 2.07, C(OH)H], 6.87–7.27 [m, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$], 7.81 [s, 1 H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$]; —MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 216 (27) $[\text{M}]^+$, 123 (88) $[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{PS}]^+$, 94 (100) $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}]^+$, 79 (19) $[\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{H}]^+$.

Umsetzung von Dimethylphosphinsulfid mit Glyoxylsäure; Darstellung von Dimethyl-(carboxy-hydroxy-methyl)phosphinsulfid 5

Ein Gemisch von 1.88 g (20 mmol) Dimethylphosphinsulfid und 1.90 g (20.6 mmol) Glyoxylsäure in 40 ml THF wurde 5 d bei RT gerührt. Anschliessend wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, dreimal mit jeweils 10 ml n-Hexan gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute an **5**: 2.94 g (84.9%); Fp.: 112–114°C.

$C_4H_6O_3PS$ (168.15), gef.: C, 28.57; H, 5.44; S, 18.36; ber.: C, 28.57; H, 5.39; S, 19.07.

— 1H -NMR (CD_3CN): δ = 1.72 [d, 3 H, $^2J(PH)$ 12.82, CH_3], 1.79 [d, 3 H, $^2J(PH)$ 13.02, CH_3], 3.75 [s, 1 H, $C(OH)H$], 4.65 [d, 1 H, $^2J(PH)$ 5.81, $C(OH)H$], ein Signal für das $C(:O)OH$ -Proton wurde nicht beobachtet; —MS (70 eV): m/z (%) = 168 (72) $[M]^+$, 111 (81) $[M - C_2O_2H]^+$, 93 (100) $[(CH_3)_2PS]^+$, 79 (19) $[CH_3PSH]^+$.

Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit Diacetylmonoxim in Gegenwart von Kaliumbutylat; Darstellung des Kaliumsalzes des Dimethyl-2-(2-hydroxy-3-hydroximinobutyl)phosphinoxids 6

Zu einer Lösung von 16.0 g (205 mmol) $Me_2P(O)H$ in 60 ml CH_2Cl_2 wurden bei RT 10.0 g (99 mmol) $MeC(O)C(:NOH)Me$ gegeben. Ein nach 1 h aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte. Daraufhin wurden 0.2 g (1.8 mmol) KO^tBu zugesetzt, das Reaktionsgemisch 20 h bei RT gerührt und anschließend ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei wiederum keine Umsetzung erkennbar war. Nun wurden 23.0 g (205 mmol) KO^tBu zugesetzt und das Reaktionsgemisch 72 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. entfernt und der zurückbleibende farblose Feststoff mehrfach mit einem $H_2O/EtOH$ -Gemisch (1:3) gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute an **6**: 13.94 g (64.8%); Fp.: 138°C.

$C_6H_{13}KNO_3P$ (217.45), gef.: C, 33.87; H, 6.31; N, 6.69; ber.: C, 33.17; H, 6.03; N, 6.45.

— 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.40 [d, 3 H, $^2J(PH)$ 11.88, $P(:O)(CH_3)$], 1.56 [d, 3 H, $^2J(PH)$ 11.75, $P(:O)(CH_3)$], 1.68 [d, 3 H, $^2J(PH)$ 1.70, $C(OH)CH_3$], 2.05 [s, 3 H, $C(:NO)CH_3$], 5.23 [s, 1 H, $C(OH)CH_3$]; — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ = 54.81; (D_2O): δ = 61.48; —IR (CH_2Cl_2): ν = 2805 [m, br, $\nu(OH)$], 1690 [νw , $\nu(C=N)$], 1140 [m, $\nu(P=O)$].

Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit 1,1'-Diacetylferrocen; Darstellung von 1,1'-Bis-(1-dimethylphosphinyl-1-hydroxy-1-methyl)methylferrocen 7

Zu einer Lösung von 2.7 g (10 mmol) 1,1'-Diacetylferrocen in 70 ml Toluol wurden bei RT 1.85 g (23.7 mmol) $Me_2P(:O)H$ und 2 ml NEt_3 gegeben und das Gemisch 72 h bei RT gerührt. Nachdem sich zeigte (^{31}P -NMR-Evidenz), daß keine Umsetzung stattgefunden hatte, wurden 0.3 g (2 mmol) KO^tBu zugesetzt und das Gemisch weitere 80 h gerührt, wobei es sich, beginnend nach 30 min, hellbraun verfärbte. Anschließend wurde filtriert und der hellbraune Feststoff mehrfach mit H_2O und zweimal mit jeweils 10 ml Et_2O gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute an **7**: 3.11 g (73.0%); Fp.: ab 141°C Zers.

$C_{18}H_{28}FeO_4P_2$ (426.21), gef.: C, 47.71; H, 6.10; ber.: C, 48.27; H, 6.08.

— 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.24–1.62 [“m.”, 12 H, $P(:O)CH_3$, Resonanzen sind nicht aufgelöst], 2.34 [s, 6 H, $C(OH)CH_3$], 4.26 [s, 2 H, $C(OH)CH_3$]; — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ = 51.30; —IR (Hexan): ν = 2800 [s, br, $\nu(OH)$], 1130 [m, br, $\nu(P=O)$]; —MS (70 eV): m/z (%) = 270 (100) $[(C_5H_5C(:O)Me)_2Fe]$, 184 (4) $[C_5H_5C(OH)MeP(:O)Me]^+$, 121 (10) $[Me_2P(:O)C(OH)Me]^+$, 78 (17) $[Me_2P(:O)H]^+$.

DANKSAGUNG

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe.

LITERATUR

1. L. A. Hamilton und P. S. Landis, in “Organic Phosphorus Compounds,” Hrsg. G. M. Kosolapoff, L. Maier, Bd. 4, S. 463; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
2. J. E. Griffiths und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1507 (1960).
3. J. E. Griffiths und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3442 (1962).
4. E. Lindner und H. Dreher, *Angew. Chem.*, **87**, 447 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 416 (1975).

5. D. D. Magnelli, G. Tesi, I. V. Lowe und W. E. McQuiston, *Inorg. Chem.*, **5**, 457 (1966).
6. H. J. Kleiner, *Liebigs Ann. Chem.*, 751 (1974).
7. M. Well, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1992.
8. M. Well und R. Schmutzler, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **72**, 171 (1992).
9. J. R. Goerlich, I. Neda, M. Well, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 1161 (1993).
10. V. S. Abramov, D. I. D'yakonova und V. D. Efimova, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 1971 (1969).
11. K. D. Berlin und G. B. Butler, *Chem. Rev.*, **60**, 243 (1960).
12. G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4751 (1960).
13. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, in "Topics in Phosphorus Chemistry," Hrsg. M. Grayson, E. J. Griffith, Bd. 5, S. 227 ff.; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1967.
14. L. Maier, P. J. Diehl und J. C. Tebb, in "Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data," Hrsg. J. C. Tebb; CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1991.
15. J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, "Schwingungsspektroskopie," S. 42 ff.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1982.
16. K. Bauer, H. Bieringer, H. Buerstell und J. Kocur (Hoechst AG), Ger. Offenl. DE 3,238,958 (15. 3. 1984); C. A. **101**, 55330s (1984).
17. A. Schulz, P. Sponemann, H. Kocher und F. Wengenmayer, *FEBS Lett.*, **238**, 375 (1988); C. A. **110**, 19779x (1989).
18. M. C. Pirrung, C. P. Holmes, D. M. Horowitz und D. S. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1020 (1991).
19. G. Großmann, K. Krüger, G. Ohms, A. Fischer, J. Goerlich und R. Schmutzler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
20. A. Streitwieser Jr. und C. H. Heathcock, "Organische Chemie," S. 934 f.; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
21. R. Riemschneider und D. Helm, *Chem. Ber.*, **89**, 155 (1956).
22. W. M. Horspool und R. G. Sutherland, *Tetrahedron Lett.*, 4165 (1967).
23. K. Schlögl und M. Fried, *Monatsh. Chem.*, **95**, 558 (1964).
24. A. N. Nesmeyanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova und A. I. Malkova, *J. Organomet. Chem.*, **96**, 271 (1975).