

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>

### ZUR DARSTELLUNG P-1-ADAMANTYL-SUBSTITUIERTER PHOSPHAALKENE

Jens R. Goerlich<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Goerlich, Jens R. and Schmutzler, Reinhard(1995) 'ZUR DARSTELLUNG P-1-ADAMANTYL-SUBSTITUIERTER PHOSPHAALKENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 101: 1, 245 — 251

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509508042523

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042523>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## ZUR DARSTELLUNG P-1-ADAMANTYL- SUBSTITUIERTER PHOSPHAALKENE

JENS R. GOERLICH und REINHARD SCHMUTZLER

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

*(Received November 1, 1994)*

1-Adamantylphosphine **1** did not react with fluorenone in the presence of  $\text{BF}_3$ -etherate to give the desired phosphalkene. Instead, addition of **1** at the  $\text{C}=\text{O}$ -bond and complexation of  $\text{BF}_3$  by the lone pair at phosphorus with formation of the co-ordinated  $\alpha$ -hydroxyphosphine **2** took place. The P-1-adamantyl-substituted phosphalkene 1-AdP=C(OSiMe<sub>3</sub>)Bu **6** was synthesized in the reaction of equimolar quantities of 1-adamantyl-bis-trimethylsilylphosphine **4** and pivaloyl chloride. In the reaction mixture, the E/Z-isomers **E-6** and **Z-6** were observed by  $^{31}\text{P}$ -NMR-spectroscopy. Prolonged heating of the reaction mixture at 40°C led to isomerisation, giving exclusively the E-isomer **E-6**.

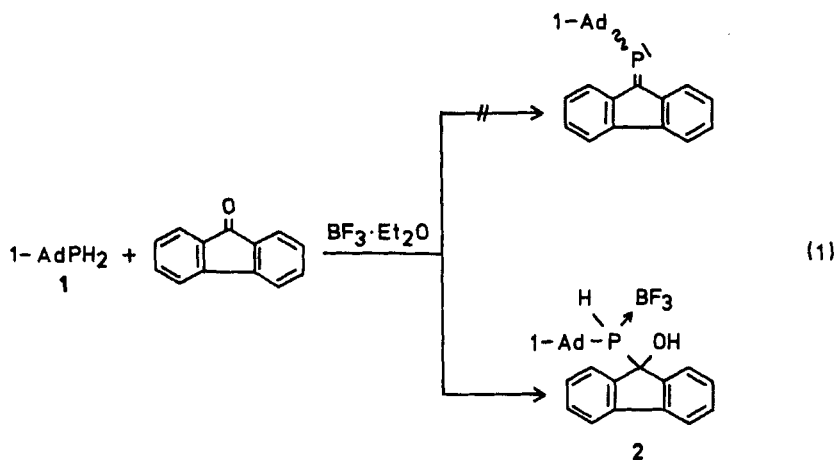
**Key words:** 1-Adamantylphosphine, 1-Adamantyl-bis-trimethylsilylphosphine, Phosphalkene, E/Z-Isomers.

### EINLEITUNG

Eine einfache Methode zur Darstellung von Verbindungen mit  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen besteht in der zu Schiffschén Basen führenden Umsetzung von primären Aminen mit Aldehyden oder Ketonen.<sup>1</sup> In Fällen, wo die Substituenten in der Carbonyl- und der Aminkomponente räumlich wenig anspruchsvoll sind, kann sich daran eine u.a. zu Hexahydro-1,3,5-triazinen führende Oligomerisierung anschließen.<sup>2</sup> Die analoge Kondensationsreaktion von primären Phosphinen mit Aldehyden und Ketonen, die zu Phosphalkenen führt, wurde dagegen zuerst 1978 beschrieben.<sup>3–5</sup> Bereits länger bekannt ist jedoch die Darstellung stabiler Phosphalkene durch Umsetzung von Organo-bis-trimethylsilylphosphinen mit Carbonsäurechloriden.<sup>6,7</sup> Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität des 1-Adamantylphosphins<sup>8–12</sup> lag es nahe, die Darstellung von P-1-adamantyl-substituierten Phosphalkenen auf beiden Wegen zu versuchen.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Während Markovskii *et al.* bei der Umsetzung von Supermesitylphosphin mit Benzaldehyd bzw. Fluorenon in Gegenwart von katalytischen Mengen Bortrifluorid-Etherat die entsprechenden Phosphalkene erhielten,<sup>5</sup> addierte sich 1-Adamantylphosphin **1** in Gegenwart äquimolarer Mengen  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  an die  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung in Fluorenon, wobei das Additionsprodukt als 1:1-Addukt mit Bortrifluorid anfiel (Gl. (1)). Überraschend ist, daß es unter den energischen Reaktionsbedingungen nicht zur Reaktion zwischen Bortrifluorid und der Hydroxygruppe im Addukt **2** kam. Ähnliche Beobachtungen machte M. Well bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Hydroxyphosphinoxiden mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .<sup>13,14</sup>

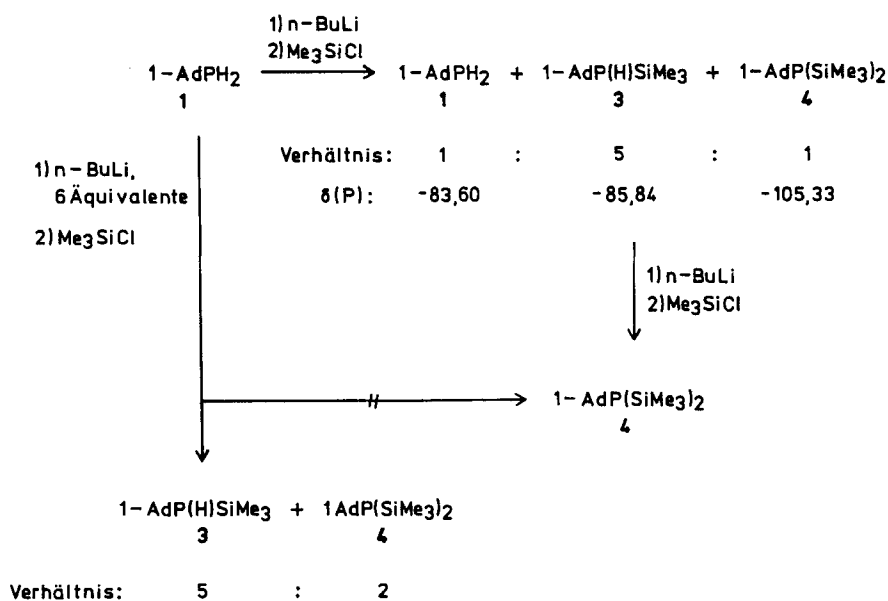


Das Addukt **2** ist ein farbloser, hochschmelzender Feststoff, der über Wochen an der Luft stabil ist. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Dublett von Multipletts, wobei ersteres durch  $^1\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung, letztere durch nicht aufgelöste PB- und PF-Kopplungen hervorgerufen wird. Der  $\delta(\text{P})$ -Wert (56.76 ppm) und die Größe von  $^1\text{J}(\text{PH})$  (483 Hz) beweisen eindeutig, daß das Phosphoratom in **2** tetrakoordiniert vorliegt.<sup>15,16</sup> Für  $\delta(\text{P})$  in **2** ist eine Tieffeldverschiebung um rund 30 ppm im Vergleich zum  $\delta(\text{P})$ -Wert des Adduktes von 1-Adamantylphosphin **1** an Trifluoracetophenon ( $\lambda^3\text{-P}$ ;  $\delta(\text{P}) = 28.00 \text{ ppm}^{12}$ ) zu beobachten. Der  $\delta(\text{P})$ -Wert kann somit zur Bestimmung der Koordinationszahl am Phosphoratom in strukturell ähnlichen Verbindungen herangezogen werden. Auch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch wird  $^1\text{J}(\text{PH})$  beobachtet. Von hoher Aussagekraft ist außerdem das bei  $\delta(\text{H}) = 5.30$  zu beobachtende Dublett für das Proton der OH-Gruppe mit  $^3\text{J}(\text{PH}) = 26.21 \text{ Hz}$ . Das Vorliegen der  $\text{BF}_3$ -Gruppierung in **2** wurde  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Der  $\delta(\text{B})$ -Wert von 4.40 ppm deutet auf ein tetrakoordiniertes Boratom in **2** hin,<sup>17-20</sup> das Resonanzsignal ist stark verbreitert. Der  $\delta(\text{F})$ -Wert liegt mit  $-145.70 \text{ ppm}$  im für  $\lambda^4$ -Borverbindungen typischen Bereich.<sup>21-23</sup> Aufgrund der asymmetrischen Ladungsverteilung am  $^{11}\text{B}$ -Kern sind die Resonanzsignale stark verbreitert, so daß sich aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum  $^2\text{J}(\text{PF})$  (9.09 Hz) ermitteln läßt, während FB-Kopplungen nicht aufgelöst sind.

Auch die Lage der OH-, PH- und PB-Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **2** steht mit der angenommenen Struktur im Einklang.<sup>24</sup> Da die OH-Absorptionsbande bei recht hoher Frequenz ( $3460 \text{ cm}^{-1}$ ) auftritt, sind für **2** nur schwache Wasserstoffbrücken anzunehmen.<sup>25</sup>

Massenspektrometrisch läßt sich als schwerstes Fragment das durch Abspaltung von  $\text{BF}_3$  aus dem Molekülion resultierende Ion bei  $m/z$  348 in hoher Intensität (46%) nachweisen. Der Basispeak wird durch das Fluorenyl-Kation bei  $m/z$  165 hervorgerufen, erwartungsgemäß läßt sich bei  $m/z$  135 das sehr stabile 1-Adamantylkation in hoher Intensität (45%) beobachten.

Die Synthese von Phosphaalkenen nach der von Becker *et al.* beschriebenen Methode<sup>6,7</sup> setzt die Verfügbarkeit der entsprechenden silylierten Phosphine  $\text{R}_n\text{P}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$  ( $n = 0, 1$ ) voraus. 1-Adamantyl-bis-trimethylsilylphosphin **4** wurde



SCHEMA I

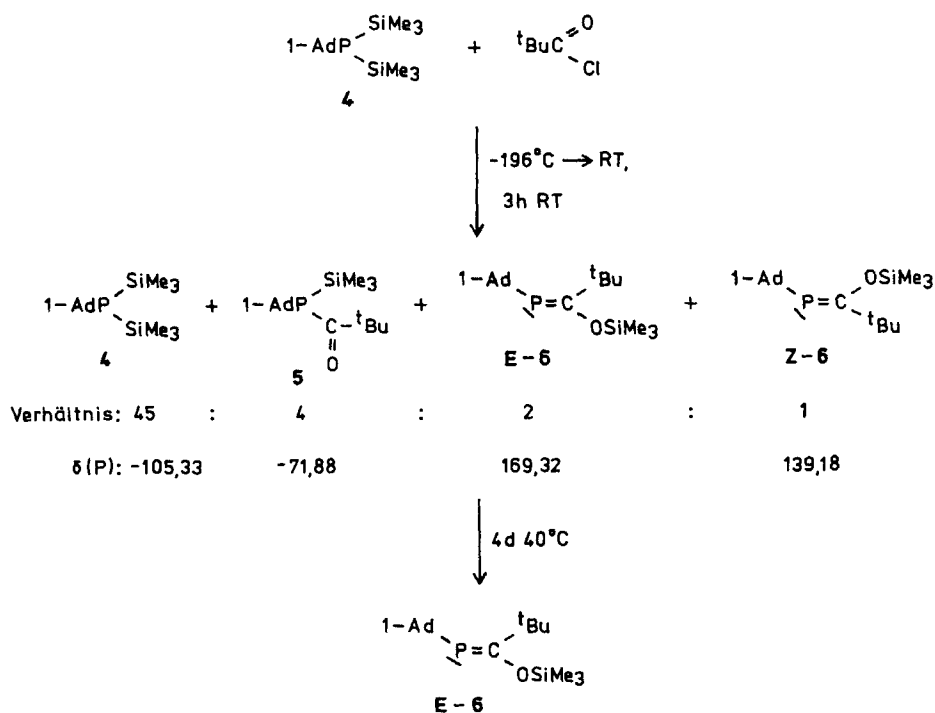
gemäß Schema I in einer zweistufigen Synthese aus 1-Adamantylphosphin **1** hergestellt.

Beim Einsatz äquimolarer Mengen **1** und n-BuLi wurde nach der Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Me<sub>3</sub>SiCl die Bildung eines Gemisches aus 1-AdPH<sub>2</sub> **1**, 1-AdP(H)SiMe<sub>3</sub> **3** und 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4** im Verhältnis 1:5:1 <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Dies deutet auf einen unselektiven Verlauf der Lithiierung von **1** oder auf ein Gleichgewicht zwischen **1**, **3** und **4** hin.<sup>12</sup> Wurde dieses Gemisch zuerst mit einem weiteren Äquivalent n-BuLi, dann mit einem Überschuß Me<sub>3</sub>SiCl umgesetzt (Schema I), so erhielt man <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch reines 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4**, das ohne weitere Reinigung in der folgenden Umsetzung eingesetzt wurde.

Die für eine Einstufensynthese von **4** notwendige Dimetallierung von **1** unter Bildung von 1-AdPLi<sub>2</sub> gelang selbst bei Einsatz von sechs Äquivalenten n-BuLi nicht (Schema I). Der Grund dafür dürfte in der sehr geringen Löslichkeit von 1-AdP(H)Li in n-Hexan zu suchen sein, die dieses einer weiteren Metallierung unter Bildung von 1-AdPLi<sub>2</sub> entzieht.

1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4** ist ein farbloses, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl, mit dem für Silylphosphine typischen, widerlichen Geruch. Der  $\delta(\text{P})$ -Wert von **4** liegt mit -105.33 ppm im Vergleich zu dem von <sup>1</sup>BuP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (-108.4 ppm<sup>6,26</sup>) bei geringfügig tieferem Feld. Da massenspektrometrisch (EI-Ionisation) kein Molekölion nachgewiesen werden konnte, ist eine geringe Stabilität von **4** in der Gasphase anzunehmen. Dies veranlaßte uns, von Versuchen, **4** durch Destillation oder Sublimation zu reinigen, Abstand zu nehmen.

Wurde eine Lösung von gleichen Mengen **4** und Pivaloylchlorid von -196°C auf RT erwärmt, so konnten nach 3 h <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch drei Produkte neben noch beträchtlichen Mengen des Edukts **4** nachgewiesen werden (Schema II).



SCHEMA II

Das Signal bei  $-71.88$  ppm ist dem durch einfache Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  aus **4** und  $\text{tBuC}(\text{:O})\text{Cl}$  entstandenen Primärprodukt **5** zuzuordnen, das sich im Reaktionsverlauf in das Phosphaalken **6** umlagerte. Aufgrund der milden Bedingungen ist **6** als Gemisch von E- und Z-Isomer (**E-6/Z-6**) nachweisbar. Die Zuordnung der Signale stützt sich auf die von verschiedenen Arbeitsgruppen beschriebene Tieffeldverschiebung des  $\delta(\text{P})$ -Werts des Z-Isomers im Vergleich zu dem des E-Isomers.<sup>27-30</sup> Im Fall von **E-6/Z-6** ist eine Verschiebungsdifferenz von ca. 67 ppm zu beobachten.

Viertägiges Erhitzen des Reaktionsgemisches auf  $40^\circ\text{C}$  führte schließlich zur quantitativen Umsetzung von **4** unter ausschließlicher Bildung des E-Isomers **E-6** (Schema II). Dieses wurde als gelbes Öl analysenrein isoliert. Der  $\delta(\text{P})$ -Wert von **E-6** liegt mit 169.32 ppm in dem für Phosphaalkene dieses Substitutionstyps zu erwartenden Bereich.<sup>27</sup> Er ist gegenüber dem  $\delta(\text{P})$ -Wert der analogen P-*t*butylsubstituierten Verbindung ( $\delta(\text{P}) = 176$  ppm) um 7 ppm zu hohem Feld verschoben.<sup>6,27</sup> Im IR-Spektrum von **E-6** wurde die  $\text{P}=\text{C}$ -Bande bei  $1003\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>24</sup> Das EI-Massenspektrum von **6** zeigt das Molekülion ( $m/z$  324) in geringer Intensität, der Basispeak wird durch das Adamantylkation bei  $m/z$  135 hervorgerufen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeitsbedingungen entsprachen den in Lit.<sup>8</sup> angegebenen, mit folgenden Zusätzen: das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurde auf einem Spektrometer Bruker AC 200 bei 64.2 MHz aufgenommen. Als Standard

diente  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Die IR-Spektren wurden auf einem Beckman IR 4260 Spektrometer aufgenommen. Die verwendeten Verbindungen waren im Handel erhältlich oder am Institut vorhanden. 1-AdPH<sub>2</sub> **1** wurde nach Lit.<sup>31</sup> dargestellt. Abkürzungen: i. V.: im Vakuum (0.1 mm Hg), RT: Raumtemperatur.

*Umetzung von 1-Adamantylphosphin 1 mit Fluorenol und Bortrifluorid-Diethyletherat; Darstellung des 1:1-Komplexes 1-Adamantyl-(1-hydroxyfluoren-1-yl)-phosphin·BF<sub>3</sub> 2.* Ein Gemisch von 1.68 g (10 mmol) 1-AdPH<sub>2</sub> **1**, 1.80 g (10 mmol) Fluorenol und 1.50 g (10.6 mmol) Bortrifluorid-Diethyletherat in 60 ml Toluol wurde unter Verwendung eines Wasserabscheiders 6 h am Rückfluß erhitzt, wobei die Reaktionslösung eine blutrote Farbe annahm. Die Abscheidung von Wasser wurde nicht beobachtet. Anschließend wurde das Volumen des Reaktionsgemisches i. V. auf ca. 15 ml reduziert. Bei Aufbewahrung des Gemisches bei  $-18^\circ\text{C}$  schied sich nach 3 d ein farbloser Feststoff ab, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml n-Hexan gewaschen und i. V. getrocknet wurde. Ausbeute: 2.43 g (58.4%); Fp.:  $> 200^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BF}_3\text{OP}$  (416.23), gef.: 65.84; H, 6.02; ber.: C, 66.37; H, 6.05. —<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$ – $1.68$  [m, 15 H,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ], 5.30 [d, 1 H, <sup>3</sup>J(PH) 26.21 Hz, OH], 6.96 [d, 1 H, <sup>1</sup>J(PH) 480.32 Hz, PH], 7.40–8.02 [m, 8 H,  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ ]; —<sup>13</sup>B-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.40$  [s, br]; —<sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -145.70$  [d, <sup>2</sup>J(PF) 9.09 Hz]; —<sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.76$  [dm, <sup>1</sup>J(PH) 483 Hz, PF- und PB-Kopplungen sind nicht aufgelöst]; —IR (KBr):  $\nu = 3460$  [m, br;  $\nu(\text{OH})$ ], 2300 [vw;  $\nu(\text{PH})$ ]; 1100 [s, br;  $\nu(\text{BF})$ ], 890 [vs;  $\nu(\text{PB})$ ]; —MS (70 eV): m/z (%) = 348 (46) [ $\text{M} - \text{BF}_3$ ]<sup>+</sup>, 332 (7) [ $\text{M} - \text{BF}_3 - \text{O}$ ]<sup>+</sup>, 197 (3) [ $\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{15} - \text{O}$ ]<sup>+</sup>, 166 (24) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{P}$ ]<sup>+</sup>, 165 (100) [ $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ]<sup>+</sup>, 135 (45) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ]<sup>+</sup>.

*Umetzung von 1-Adamantylphosphin 1 mit n-Butyllithium und Trimethylchlorsilan; Darstellung von 1-Adamantyl-bis-trimethylsilylphosphin 4.* Bei RT wurden einer Lösung von 2.0 g (11.9 mmol) 1-AdPH<sub>2</sub> **1** in 15 ml n-Hexan 5.08 g einer 15% igen Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (entsprechend 0.76 g/11.9 mmol n-BuLi) zugesetzt und das Gemisch 4 h bei RT gerührt, wobei die Bildung eines gelb-orangen Feststoffs (1-AdP(H)Li/1-AdPLi<sub>2</sub>) zu beobachten war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlt und innerhalb von 1 h mit einer Lösung von 2.0 g (20.3 mmol) Trimethylchlorsilan in 8 ml n-Hexan versetzt. Es wurde auf RT erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen, wobei sich zeigte, daß ein Gemisch aus 1-AdPH<sub>2</sub> **1**, 1-AdP(H)SiMe<sub>3</sub> **3** und 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4** im Verhältnis 1:5:1 vorlag. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. entfernt, der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen, bei RT 5.08 g einer 15% igen Lösung von n-BuLi in n-Hexan zugesetzt und 18 h bei RT gerührt. Danach wurde bei  $-15^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2.0 g (20.3 mmol) Trimethylchlorsilan in 8 ml n-Hexan zugegeben, auf RT erwärmt, 14 h gerührt, ausgefallenes LiCl durch Zentrifugieren abgetrennt und von der verbliebenen klaren Lösung alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Es verblieben 3.02 g (81.2%) 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4** als farbloses, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch reines Öl, das ohne weitere Reinigung in der folgenden Umsetzung eingesetzt wurde.

1-AdP(H)SiMe<sub>3</sub> **3**:  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{PSi}$  (240.40)

—<sup>31</sup>P-NMR (n-Hexan):  $\delta = -85.84$  [d, <sup>1</sup>J(PH) 192.21 Hz; <sup>29</sup>Si-Satelliten: <sup>1</sup>J(Psi) 26.44 Hz].

1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4**:  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{PSi}_2$  (312.58)

—<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.30$  [d, 18 H, <sup>3</sup>J(PH) 4.17 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.67–1.95 [m, 15 H,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ]; —<sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -105.33$  [s, <sup>29</sup>Si-Satelliten: <sup>1</sup>J(Psi) 32.5 Hz]; —MS (70 eV): m/z (%) = 207 (2) [ $\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - 2 \text{CH}_4$ ]<sup>+</sup>, 147 (100) [ $\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{15} - \text{C}_2\text{H}_6$ ]<sup>+</sup>, 135 (22) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ]<sup>+</sup>, 73 (19) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>.

*Umetzung von 1-Adamantylphosphin 1 mit sechs Äquivalenten n-Butyllithium und Trimethylchlorsilan; Versuch der Einstufensynthese von 1-Adamantyl-bis-trimethylsilylphosphin 4.* Bei RT wurden einer Lösung von 1.0 g (6 mmol) 1-AdPH<sub>2</sub> **1** in 30 ml n-Hexan 15.24 g einer 15% igen Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (entsprechend 2.28 g/36 mmol n-BuLi) zugesetzt und das Gemisch 18 h bei RT gerührt, wobei die Bildung eines gelb-orangen Feststoffs (1-AdP(H)Li/1-AdPLi<sub>2</sub>) zu beobachten war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlt und innerhalb von 1 h mit einer Lösung von 6.0 g (60.9 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 ml n-Hexan versetzt. Es wurde auf RT erwärmt, 3 d bei dieser Temperatur gerührt und anschließend ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß ein Gemisch aus 1-AdP(H)SiMe<sub>3</sub> **3** und 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4** im Verhältnis 5:2 vorlag (<sup>31</sup>P-NMR-Parameter siehe oben). Da die gewünschte Reaktion zu 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **4** nicht stattgefunden hatte, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

*Umetzung von 1-Adamantyl-bis-trimethylsilylphosphin 4 mit Pivaloylchlorid; Darstellung von 1-(1-Adamantyl)-2-trimethylsilyloxy-3,3-dimethyl-1-phosphabut-1-en 6.* Eine Lösung von 2.42 g (7.7 mmol) **4** in 20 ml n-Hexan wurde bei  $-196^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.93 g (7.7 mmol) Pivaloylchlorid in 20 ml n-Hexan versetzt, innerhalb von 1 h auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur 3 h gerührt. Ein danach aufgenommenes <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte Signale für **4**, das Primärprodukt 1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)(C(O)Bu) **5**, **Z-6** und **E-6** im Verhältnis 45:4:1:2. Nachdem das Reaktionsgemisch 4 d auf

40°C erhitzt worden war und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nur noch das E-Isomer **E-6** beobachtet wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. entfernt, wobei ein gelbes Öl verblieb, das bei -40°C zweimal mit jeweils 5 ml n-Hexan gewaschen und anschließend i. V. getrocknet wurde. Das Öl erwies sich als analysenrein, eine Kristallisation gelang auch bei -55°C nicht, weder ohne Lösungsmittel noch aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln (n-Hexan, Et<sub>2</sub>O, Toluol).

**1-AdP(SiMe<sub>3</sub>)C(O)<sup>t</sup>Bu 5:** C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>OPSi (324.52).

— $^{31}\text{P}$ -NMR (n-Hexan):  $\delta$  = -71.88 [s].

**6:** C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>OPSi (324.52), gef.: C, 67.33; H, 10.44; ber.: C, 66.62; H, 10.25.

**Z-6:** — $^{31}\text{P}$ -NMR (n-Hexan):  $\delta$  = 139.18.

**E-6:** — $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.37 [s, 9 H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.14 [d, 9 H,  $^4J(\text{PH})$  1.86 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.69–1.91 [m, 15 H, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>]; — $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.32 [s]; —IR (n-Hexan):  $\nu$  = 1003 cm<sup>-1</sup> [s;  $\nu(\text{P}=\text{C})$ ]; —MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 324 (<1) [M]<sup>+</sup>, 267 (1) [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 147 (21) [Si<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H]<sup>+</sup>, 135 (100) [C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 73 (11) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 58 (60) [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>.

## DANKSAGUNG

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG, der CHEMETALL AG und der HOECHST AG für Chemikalienspenden und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. O. Hiemisch wird für die Aufnahme des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von **2** gedankt.

## LITERATUR

1. J. March, "Advanced Organic Chemistry," 3. Aufl., S. 796 ff.; John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1985).
2. E. M. Smolin und L. Rapoport, in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds," Hrsg. A. Weissberger, Bd. 13, S. 476 ff.; Interscience Publishers, Inc., New York, London (1959).
3. K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, 441 (1978).
4. K. Issleib, H. Schmidt und E. Leißring, *Z. Chem.*, **26**, 406 (1986).
5. V. D. Romanenko, A. V. Ruban, M. I. Powolotskii, L. K. Polyachenko und L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 1186 (1986).
6. G. Becker, *Z. anorg. allg. Chem.*, **423**, 242 (1976).
7. M. Regitz und O. J. Scherer, "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry," S. 157 ff.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1990).
8. J. R. Goerlich, J.-V. Weiß, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 223 (1992).
9. J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Polyhedron*, **12**, 2279 (1993).
10. J. R. Goerlich, C. Müller und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **85**, 193 (1993).
11. J. R. Goerlich und R. Schmutzler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **620**, 173 (1994).
12. J. R. Goerlich und R. Schmutzler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **620**, 898 (1994).
13. M. Well, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1992).
14. M. Well, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **80**, 157 (1993).
15. S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski, "NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen," Bd. 3, S. 2 ff.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1993).
16. D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **16**, 1 (1984).
17. B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **177**, 313 (1976).
18. R. Contreras und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, **35b**, 1229 (1980).
19. H. Nöth und B. Wrackmeyer, in "NMR, Basic Principles and Progress," Hrsg. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Bd. 14, S. 96; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
20. B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **20**, 61 (1988).
21. S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski, "NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen," Bd. 4, S. 109 f.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1994).
22. V. Wray, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **10B**, 1 (1980).
23. V. Wray, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **14**, 1 (1983).
24. J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, "Schwingungsspektroskopie," S. 42 ff.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1982).
25. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der Chemie," 2. Aufl., S. 58 ff.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984).
26. Lit.<sup>15</sup>, S. 8.
27. Lit.<sup>15</sup>, S. 24.

28. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew Chem.*, **93**, 771 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 731 (1981).
29. M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, 1727 (1985).
30. R. Appel, J. Menzel und F. Knoch, *Z. anorg. allg. Chem.*, **534**, 100 (1986).
31. H. Stetter und W. D. Last, *Chem. Ber.*, **102**, 3364 (1969).