Journal of Organometallic Chemistry, 306 (1986) 39–53
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

UNGEWÖHNLICH KOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN

VIII *. NEUE PHOSPHAALKINE UND DEREN CYCLOADDITIONSVERHALTEN GEGENÜBER 1,3-DIPOLEN

WOLFGANG RÖSCH, UWE VOGELBACHER, THOMAS ALLSPACH und MANFRED REGITZ*
Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)
(Eingegangen den 29. Oktober 1985)

Summary

The phosphaalkenes are derived from tris(trimethylsilyl)phosphine and acid chlorides, with acylphosphines considered as intermediates of the reaction. Sodium hydroxide-catalysed elimination of hexamethyl disiloxane (120–160°C) at the phosphaalkenes yields the hitherto unknown phosphaalkynes. These are chemically characterised by [3 + 2]-cycloaddition reactions with diazomethane (→ 1,2,4-diazaphospholes), methyl azide (→ 1,2,3,4-triazaphospholes) and benzonitriloxide (1,2,4-oxazaphospholes).

Zusammenfassung

Aus Tris(trimethylsilyl)phosphin und Carbonsäurechloriden erhält man die Phosphaalkene; die Acylphosphine werden als Zwischenstufen der Reaktion angesehen. Natriumhydroxid-katalysierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierung (120–160°C) an den Phosphaalkenen liefert die bisher unbekannten Phosphaalkine. Diese werden chemisch durch [3 + 2]-Cycloaddition mit Diazomethan (→ 1,2,4-Diazaphosphole), Methylazid (→ 1,2,3,4-Triazaphosphole) und Benzonitriloxid (→ 1,2,4-Oxazaphosphole) charakterisiert.

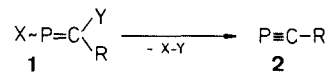
Einleitung

Nach der Erzeugung von Phosphaacetylen (Methylidinphosphin) (**2**, R = H) aus Phosphorwasserstoff durch elektrische Entladung zwischen Graphitelektroden und

* Teil VII: siehe Lit. 1.

0022-328X/86/$03.50 © 1986 Elsevier Sequoia S.A.

dessen spektroskopischer Absicherung [2,3] wurde durch intra- und intermolekulare Halogenwasserstoff-Eliminierung unter basischen oder thermischen Bedingungen eine Reihe weiterer, kurzlebiger Phosphaalkine aufgebaut (z.B. **2**, R = F [4], CH_3 [5], CF_3 [6], $CH{=}CH_2$ [6], C≡C–CN [7]) und charakterisiert. Erst mit der Herstellung der kinetisch stabilisierten Phosphaalkine **2a–d** setzt auch die Untersuchung der Reaktivität dieser hochinteressanten Moleküle ein [8]. Phenyl- und Trimethylsilylmethylidinphosphin (**2a** bwz. **b**) werden durch thermische Chlor-trimethylsilan-Abspaltung aus den Phosphaalkenen **1a** und **b** erhalten; sie sind ungleich stabiler als die zuvor erwähnten Vertreter der gleichen Stoffklasse, doch ist ihre Haltbarkeit unter "Normalbedingungen" begrenzt (**2a**: $\tau_{1/2}$ 7 min bei 0°C [9]; **2b**: $\tau_{1/2}$ 50 min bei 20°C [10]).



1 **2**

1,2	a	b	c	d
X	Cl	Cl	$SiMe_3$	$SiMe_3$
Y	$SiMe_3$	$SiMe_3$	$OSiMe_3$	$OSiMe_3$
R	Ph	$SiMe_3$	CMe_3	1-Ad

1-Ad =

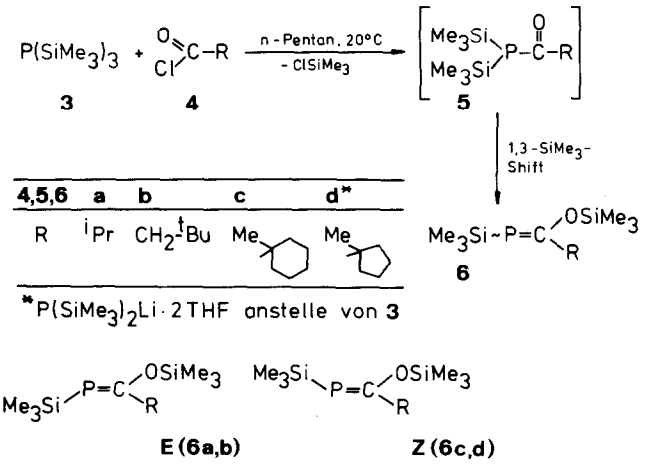
Im Gegensatz dazu ist das aus dem Phosphaalken **1c** durch basenkatalysierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierung gut zugängliche 2,2-Dimethylpropylidinphosphin (**2c**) bei Raumtemperatur stabil [11]. Entsprechendes gilt auch für das auf gleichem Wege erhaltene Adamant-1-ylmethylidinphosphin (**1d** → **2d**) [1], das den ersten kristallinen Vertreter dieser Stoffklasse darstellt.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung neuer Phosphaalkine aus Trimethylsilyl-trimethylsiloxymethylidinphosphinen durch thermische, NaOH-katalysierte Disiloxanabspaltung, die allerdings – abweichend von bisherigen Gepflogenheiten – ohne Solvens vorgenommen wird.

Phosphaalkene 6a–d

Ausgangsverbindungen unseres Vorhabens sind die Phosphaalkene **6a–d**, die in Anlehnung an bekannte Verfahren [12,13,1] erhalten werden. Die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)phosphin (**3**) mit den Carbonsäurechloriden (**4a–c**) in Pentan bei Raumtemperatur liefert unter Abspaltung von Chlor-trimethylsilan **6a–c** als gelbe, destillierbare Flüssigkeiten. Im Falle von **6d** (ebenfalls gelb, 75%) bewährt sich Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF als Reaktionspartner von **4d**; die bei −40°C in Pentan/Tetrahydrofuran vorgenommene Umsetzung führt momentan zur Produktbildung, was, wie das langsame Entstehen von **6c** aus **3** und **4c** belegt (ca. 4 Wochen), für die normale Phosphinreaktion nicht zu erwarten war. Die Verbindungen **6a–d** sind unter Inertgasbedingungen über Monate unzersetzt bei Raumtemperatur lagerfähig.

Zwischenstufen der Phosphaalkensynthese sind zweifellos primär gebildete Acylbis(trimethylsilyl)phosphine (**5a–d**), die durch raschen P → O-Trimethylsilyl-Shift in **6a–d** übergehen. In anderen Fällen sind die Intermediate nachweisbar (R = ^{t}Bu [12,14], R = 1-Ad [1]); wir sind dieser Frage allerdings nicht nachgegangen, da sie für unser Syntheseziel ohne Bedeutung ist.



3 4 5 6

E (6a,b) Z (6c,d)

Obwohl die Elementaranalysen aller Phosphaalkene bezüglich der Kohlenstoffwerte nicht voll überzeugen, so gibt es doch keine Zweifel an ihrer Konstitution, wie die spektroskopischen Daten sowie die später abgehandelte Umwandlung in Phosphaalkine (**6** → **2**) beweist. In den IR-Spektren zeigen **6a–d** jeweils zwei Absorptionsbanden im Bereich von 1200–1105 cm^{-1}, von denen eine nach bisherigen Erfahrungen [1] der P=C-Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Die ^{1}H-NMR-Spektren weisen jeweils P-gebundene Trimethylsilylgruppen bei δ 0.31–0.39 ppm auf, die durch Phosphorkopplung (^3J(P,H) 3.8–4.3 Hz) zu Dubletts aufgespalten sind. Die Signale der Trimethylsiloxyreste (δ 0.25–0.41 ppm) zeigen nur für **6a** und **d** Dublettstruktur (^5J(P,H) 1.1 Hz), was als Hinweis auf das Vorliegen von *E*-Isomeren in diesen Fällen gewertet werden kann (s. später).

Als konstitutionsbeweisend müssen vor allem die Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffe in den ^{13}C-NMR-Spektren sowie deren charakteristische Aufspaltung (δ 223.5–226.3 ppm, ^1J(P,C) 61.0–80.3 Hz, s. Tab. 1) und auch die Phosphorabsorptionen (δ 102.1–127.2 ppm, s. Tab. 1) angesehen werden. Beide Absorptionsbereiche gelten als typisch für Moleküle mit P/C-Doppelbindung, in denen der Phosphor dreibindig aber nur zweifach koordiniert ist [15].

Es ist problematisch an Hand spektroskopischer Daten Konfigurationszuordnungen an Doppelbindungen zu treffen, wenn nicht beide Konfigurationsisomere vorliegen. Zieht man jedoch in unserem Fall die Phosphaalkene **1c** und **d** heran, deren *Z*-Konfiguration belegt ist [16,1], so sprechen die Grössen der Kopplungen ^4J(P=C–O–Si–C), ^5J(P=C–O–Si–C–H), ^2J(P=C–C) und ^3J(P=C–C–C) (s. Tab. 2)

TABELLE 1

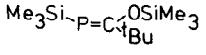
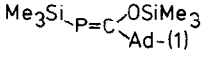
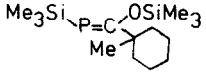
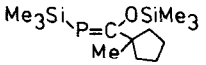
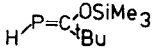
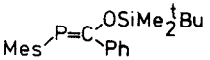
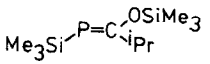
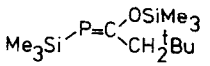
CHARAKTERISTISCHE ^{31}P- UND ^{13}C-NMR-DATEN DER PHOSPHAALKENE **6a–d** SOWIE DER PHOSPHAALKINE **2e–g** (C_6D_6, δ in ppm, J in Hz)

Phosphaalken bzw. Phosphaalkin	**6a**(*E*)	**6b**(*E*)	**6c**(*Z*)	**6d**(*Z*)	**2e**	**2f**	**2g**	**2h**
^{31}P-NMR (85% H_3PO_4 ext.)	102.1	123.2 [a]	127.2 [b]	119.5 [c]	−64.3	−51.4	−57.0	−66.0
^{13}C-NMR (TMS int.)	223.5	224.0	226.3	225.1	183.4	173.7	184.9	184.9
P=C bzw. P≡C [^1J(P,C)]	[61.0]	[61.0]	[80.3]	[77.2]	[41.3]	[45.5]	[37.2]	[37.9]

[a] **6b**(*Z*): δ 129.3 (15%). [b] **6c**(*E*): δ 104.5 (13%). [c] **6d**(*E*): δ 105.0 (12%).

TABELLE 2

VERGLEICH EINIGER KOPPLUNGSKONSTANTEN VON *E*/*Z*-PHOSPHAALKENEN (*J* in Hz)

Phosphaalken	Literatur	^4J(P=C–O–Si–C)	^5J(P=C–O–Si–C–H)	^2J(P=C–C)	^3J(P=C–C–C)
Z-Konfiguration					
	[16]	< 0.3	0.3	24.5	12.5
	[1]	< 0.3	0.3	22.3	12.9
	diese Arbeit	–	–	20.1	8.6 bzw. 14.3
	diese Arbeit	–	–	22.0	7.7 bzw. 15.4
E-Konfiguration					
	[16]	6.3	0.9	12.5	2.0
	[17]	8.6	1.8	14.0	5.5
	diese Arbeit	6.4	1.1	12.6	4.9
	diese Arbeit	6.4	1.1	13.8	4.7

für die gleiche relative Substituentenanordnung von **6c** und **d** (s. deren Stereoformeln).

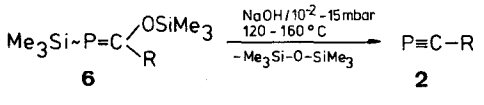
Hiervon heben sich sehr markant die entsprechenden Werte von **6a** und **b** ab, die ihrerseits aber mit denjenigen von (*E*)-[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]phosphin und (*E*)-[1-(t-Butyl-dimethylsilyloxy)benzyliden]-mesitylphosphin harmonieren (s. Tab. 2), sodass den neuen Phosphaalkenen höchstwahrscheinlich auch *E*-Konfiguration zugewiesen werden muss. Insgesamt überrascht dies nicht, da der P-Trimethylsilylrest von **6a–d** offenbar aus thermodynamischen Gründen in jedem Fall die maximale Entfernung vom voluminösen C-Substituenten anstrebt. In diesem Sinne ist der unmittelbare Raumbedarf von 1-Methylcyclohexyl- und 1-Methylcyclopentylsubstituent grösser, der von Isopropyl- und Neopentylgruppe kleiner als der des Trimethylsilyloxyrestes, was die zuvor geschilderten Konsequenzen zur Folge hat.

Aus den ^{31}P-NMR-Spektren geht ferner hervor, dass – ausgenommen **6a** – die Phosphaalkene **6b–d** noch etwa 12–15% vom jeweiligen Isomer entgegengesetzter Konfiguration enthalten (s. Tab. 1). Wegen des geringen Anteils ist die Zuordnung deren ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Signale problematisch, weshalb wir auf die Wiedergabe verzichten.

Phosphaalkine 2e–h

Die zu den Phosphaalkinen **2e–h** führende Hexamethyldisiloxan-Eliminierung an **6a–d** wird an Natriumhydroxid bei Temperaturen von 120–160°C im Vakuum durchgeführt, wobei die Produkte destillativ aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Die Ausbeuten an den thermisch recht stabilen Phosphaalkinen liegen zwischen 63 und 76%; lediglich im Falle von **2f** gelang es nicht, das Phosphaalkin von mitentstandenem Hexamethyldisiloxan abzutrennen. Dies ist aber insofern unproblematisch, als man das 60/40-Gemisch aus **2f** und Silylether ohne Nachteil für Folgereaktionen (s. später) verwenden kann. Während die 1-Methylcycloalkyl-substituierten Phosphaalkine **2g** und **h** bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre stabil sind, empfiehlt es sich, **2e** und **f**, die sterisch weniger abgeschirmt sind, bei etwa −30°C zu lagern.

Im Gegensatz zum Vorgehen bei der Herstellung von **2c** [11] und **d** [1] nach dem gleichen Eliminierungsprinzip wird hier aber auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet. Dies ist möglich, weil selbst kinetisch weniger stabilisierte Phosphaalkine wie **2e** und **f** die thermisch-alkalische Eliminierungsreaktion unbeschadet überstehen. Der Vorteil dieser Variante wird offenkundig, wenn man versucht, die Hexamethyldisiloxan-Abspaltung etwa mit Natriumhydroxid in Diglym auszuführen: Die Ausbeuten bleiben weit hinter den hier geschilderten Ergebnissen zurück.



6 **2**

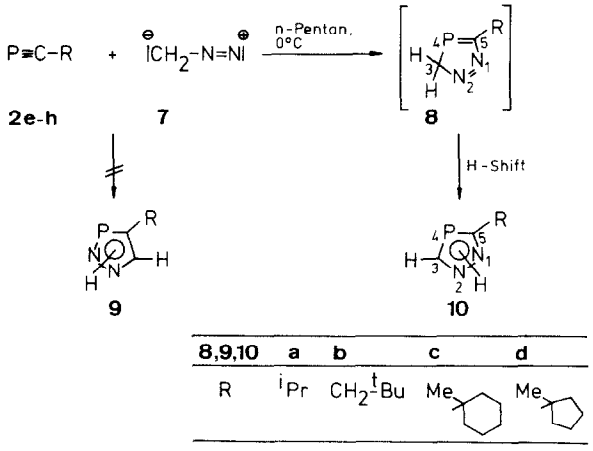
2	e	f	g	h
R	^{i}Pr	$CH_2{}^{t}$Bu	Me	Me

Die Konstitution der Phosphaalkine **2** ist analytisch (ausgenommen **2f**) und spektroskopisch sowie durch die später beschriebenen Cycloadditionsreaktionen eindeutig abgesichert. In den IR-Spektren findet man Absorptionen im engen Bereich von 1525–1528 cm^{-1} für **2e, g** und **h**, die der Valenzschwingung der P≡C-Einheit zuzuordnen sind [11,1]. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Phosphaalkine weisen die erwarteten Signale der Kohlenstoff-Substituenten auf. Von den ^{13}C-NMR-Daten überzeugen vor allem die Resonanzen der Acetylen-Kohlenstoffe (δ 173.7–184.9 ppm), die naturgemäss noch durch ^1J(P,C)-Kopplungen von 37.2–45.5 Hz (s. Tab. 1) aufgespalten sind. Die relativ zu den Phosphaalkenen **6a–d** dramatisch hochfeldverschobenen ^{31}P-Signale von **2e–h** (δ −51.4 bis −66.0 ppm, s. Tab. 1) sind ebenfalls markant für Verbindungen mit λ^3,σ^1-Phosphor [11,1].

Azaphosphole 10a–d, 12a–d und 15a–d

Die Cycloadditionsbereitschaft der P/C-Dreifachbindung gegenüber 1,3-Dipolen [18,19,1] eröffnet völlig neue Möglichkeiten in der Synthese von Phospholen [20]. Wir haben diese Chance auch genutzt, um die neuen Phosphaalkine **2e–h** konstitutionell abzusichern und bezüglich ihrer Reaktivität zu untersuchen.

Setzt man **2e–h** mit Diazomethan (**7**) in Pentan bwz. Ether bei 0°C um, so erhält man in orientierungsspezifischer Reaktion die 1,2,4-Diazaphosphole **10a–d** (68–93%) als farblose Öle (**10a, c**) oder Kristalle (**10b, d**). Die primär mit Sicherheit gebildeten 3*H*-1,2,4-Diazaphosphole **8a–d** sind nicht nachweisbar, da sie offenbar einem schnellen H-Shift, der zur Aromatisierung führt, unterliegen. Es gibt keine Hinweise dafür, dass bei der gleichen Reaktion auch isomere 1,2,3-Diazaphosphole des Typs **9** entstehen.



8,9,10	a	b	c	d
R	^{i}Pr	$CH_2{}^t$Bu	Me	Me

Sowohl in den IR- (3240–3130 cm^{-1}) als auch in den ^{1}H-NMR-Spektren (δ 10.0–13.5 ppm, breit) der Diazaphosphole **10a–d** findet man NH-Absorptionen. In letzteren tritt der 3-ständige Wasserstoff bei δ 8.44–8.62 ppm in Resonanz und ist durch ^2J(P,H)-Kopplungen von 43.5–44.2 Hz aufgespalten. Umgekehrte Dipolorientierung bei der Cycloaddition gemäss **9** wäre mit der Grösse der Kopplung nicht zu vereinbaren. Wie erwartet, differieren die Absorptionen von C(3) (δ 160.5–161.7 ppm, ^1J(P,C) 59.0–63.8 Hz) und C(5) (δ 175.0–189.7 ppm, ^1J(P,C) 60.1–62.0 Hz) sowie die entsprechenden Phosphorkopplungen (s. Tab. 3) nur unwesentlich. Auch dies schliesst **9** ebenso als Strukturalternative aus wie die

TABELLE 3

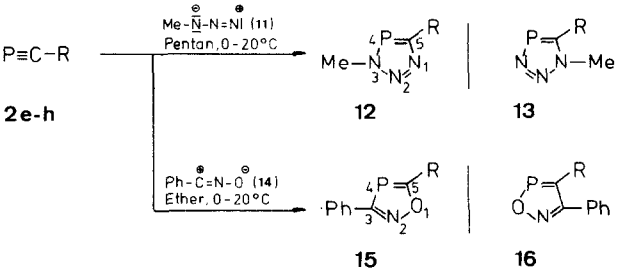
CHARAKTERISTISCHE ^{31}P- UND ^{13}C-NMR-DATEN DER AZAPHOSPHOLE **10a–d**, **12a–d** UND **15a–d** (δ in ppm, J in Hz)

Azaphosphol	**10a**	**10b**	**10c**	**10d**	**12a**	**12b**	**12c**	**12d**	**15a**	**15b**	**15c**	**15d**
^{31}P-NMR (85% H_3PO_4 ext.) [a]	76.9	87.1	80.1	78.4	175.7	181.0	179.7	177.5	67.6	76.7	71.2	69.2
^{13}C-NMR (TMS int.) [b]												
C(3) [^1J(P,C)]	161.3	161.7	160.7	160.5	–	–	–	–	180.8	181.0	180.8	180.2
	[59.0]	[63.8]	[59.1]	[59.8]					[59.4]	[59.1]	[60.7]	[59.1]
C(5) [^1J(P,C)]	188.0	175.0	189.7	189.3	196.4	183.0	198.1	198.1	223.6	213.5	226.3	225.8
	[61.2]	[60.1]	[62.0]	[61.0]	[53.4]	[53.0]	[55.5]	[54.8]	[60.8]	[60.9]	[64.6]	[63.0]

[a] Gleiches Solvens wie ^{13}C-NMR-Spektren. [b] Solvens s. experimenteller Teil.

^{31}P-Resonanzen bei vergleichsweise hohem Feld (δ 76.9–87.1 ppm, vgl. die entsprechenden Absorptionen von **12a–d** in Tab. 3). Im übrigen harmonieren alle spektroskopischen Daten von **10a–d** hervorragend mit denen des Diazomethan-Adduktes an **2c** [18].

Methylazid (**11**) addiert sich rasch in Pentan bei 0–20°C and die Phosphaalkine **2e–h** unter Bildung der 1,2,3,4-Triazaphosphole **12a–d**, die als farblose, destillierbare Öle anfallen (86%–93%). Die Dipolorientierung ist also die gleiche wie im Falle der Diazomethanreaktionen.



12,13,15,16	a	b	c	d
R	^{i}Pr	$CH_2{}^{t}$Bu	Me	Me

Regioisomere Cycloaddukte gemäss **13** wären mit der Grösse der Kopplung von Phosphor mit dem Wasserstoff (^{1}H-NMR: δ 3.64–4.23 ppm, ^3J(P,H) 6.3–6.9 Hz) bzw. dem Kohlenstoff der 3-Methylgruppen (^{13}C-NMR: δ 37.9–38.8 ppm, ^2J(P,C) 14.6–15.8 Hz) nicht zu vereinbaren [18]. Im Vergleich zu den zuvor besprochenen 1,2,4-Diazaphospholen **10a–d** erfährt die ^{31}P-Resonanz von **12a–d** einen markanten Tieffeldshift (δ 175.7–181.0 ppm, s. Tab. 3), der durch den benachbarten Ringstickstoff hervorgerufen wird. Analoges gilt auch für das ^{13}C-Signal des Ringkohlenstoffs (s. Tab. 3).

Abschliessend haben wir das reaktive Verhalten der Phosphaalkine **2e–h** gegenüber Benzonitriloxid (**14**) untersucht. Die Umsetzungen erfolgen mit der Dipolvorstufe Benzhydroxamsäurechlorid in Ether/Triethylamin bei 0–20°C. Aufgrund der sprichwörtlichen Sauerstoffaffinität des Phosphors rechnet man mit der Bildung der Oxazaphosphole **16a–d**. An deren Stelle erhält man aber ausschliesslich die 1,2,4-Isomeren **15a–d** (73–87%) als farblose Öle, die durch Destillation gereinigt werden. Für die Umkehrung der Additionsrichtung relativ zu Diazomethan und Methylazid kann man sterische Gründe verantwortlich machen. Sie äussert sich auch in den P-Resonanzen von **15a–d** (δ 67.6–76.7 ppm), die denen der 1,2,4-Diazaphosphole sehr ähnlich sind (s. Tab. 3). Vergleichbar grosse ^1J(P,C)-Kopplungen für C(3) (59.1–60.7 Hz) sowie C(5) (60.8–64.6 Hz) belegen, dass beide Kohlenstoffe unmittelbar an Phosphor gebunden sein müssen. Sie differieren stark in ihrer chemischen Verschiebung (δ 180.2–181.0 bzw. 213.5–226.3 ppm), wobei wir die Hochfeldwerte C(3) und die Tieffeldsignale C(5) zuordnen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei, wurden unter Argon destilliert und aufbewahrt. Schmelz-

punkte: Mettler FP 51 (Aufheizrate 3°C/min, unkorrigiert). Elementaranalysen: Perkin–Elmer Analyzer 240. IR-Spektren: Perkin–Elmer 397. ^{1}H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (Tetramethylsilan als interner Standard). ^{13}C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard), Messfrequenz 50.18 MHz). ^{31}P-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (85% Orthophosphorsäure als externer Standard, Messfrequenz 80.2 MHz).

Alkyliden- und Alkylidinphosphine

*(2-Methyl-1-trimethylsiloxypropyliden)-trimethylsilylphosphin (**6a**)*

Zu der Lösung von 25.0 g (0.10 mol) **3** [21] in 50 ml n-Pentan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 11.7 g (0.11 mol) **4a** (käuflich) in 20 ml n-Pentan. Nach weiteren 20 min wird die Lösung bei 30°C/16 mbar eingedampft und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 20.9 g (84%) **6a** als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 36°C/0.01 mbar. IR (Film): 2960, 1246, 1213, 1178, 1105, 1075, 838 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.31 [d, ^{3}J(P,H) 4.2 Hz, 9H, $(H_3C)_3SiP$], 0.38 [d, ^{5}J(P,H) 1.1 Hz, 9H, $(H_3C)_3Si$–O], 1.11 [d, ^{3}J(H,H) 6.6 Hz, 6H, $(H_3C)_2CH$], 3.20 [m, 1H, $(H_3C)_2CH$]. ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 0.9 [d, ^{4}J(P,C) 6.4 Hz, $(H_3C)_3Si$–O], 2.3 [d, ^{2}J(P,C) 10.6 Hz, $(H_3C)_3Si$–P], 21.9 [d, ^{3}J(P,C) 4.9 Hz, $(H_3C)_2CH$], 48.3 [d, ^{2}J(P,C) 12.6 Hz, $(H_3C)_2CH$]. Weitere Daten s. Tab. 1. Gef.: C, 47.1; H, 10.10. $C_{10}H_{25}OPSi_2$ (248.46) ber.: C, 48.34; H, 10.14%.

*(3,3-Dimethyl-1-trimethylsiloxybutyliden)-trimethylsilylphosphin (**6b**)*

Aus 25.0 g (0.10 mol) **3** [21] in 50 ml n-Pentan und 14.8 g (0.11 mol) **4b** (käuflich) erhält man analog **6a** (vorstehend) 25.2 g (91%) **6b** als gelbes Öl vom Sdp. 49°C/2 × 10^{-4} mbar. IR (Film): 2950, 1248, 1230, 1198, 1119, 1038, 840 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.33 [d, ^{3}J(P,H) 4.3 Hz, 9H, $(H_3C)_3Si$–P], 0.41 [d, ^{5}J(P,H) 1.1 Hz, 9H, $(H_3C)_3Si$–O], 1.06 [s, 9H, $(H_3C)_3C$], 2.69 (d, ^{3}J(P,H) 4.2 Hz, 2H, CH_2). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 1.1 [d, ^{4}J(P,C) 6.4 Hz, $(H_3C)_3Si$–O], 2.8 [d, ^{2}J(P,C) 10.7 Hz, $(H_3C)_3Si$–P], 31.2 [s, $(H_3C)_3C$], 32.3 [d, ^{3}J(P,C) 4.7 Hz, $(H_3C)_3C$], 59.8 (d, ^{2}J(P,C) 13.8 Hz, CH_2). Weitere Daten s. Tab. 1. Gef.: C, 50.2; H, 10.44. $C_{12}H_{29}OPSi_2$ (276.52) ber.: C, 52.10; H, 10.57%.

*(1-Methylcyclohexyl-trimethylsiloxymethyliden)-trimethylsilylphosphin (**6c**)*

Zu der Lösung von 16.0 g (64 mmol) **3** [21] in 100 ml Pentan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 10.4 g (64.9 mmol) **4c** [22], belässt 14 d bei gleicher Temperatur und wiederholt den Vorgang mit weiteren 1.5 g (9.4 mmol) **4c**. Eindampfen der gelben Lösung bei 30°C/16 mbar und fraktionierte Destillation des Rückstandes liefert 15.7 g (81%) **6c** als gelbes Öl vom Sdp. 94°C/5 × 10^{-2} mbar. IR (Film): 2925, 2855, 1250, 1195, 1121, 1025, 840 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.29 [s, 9H, $(H_3C)_3Si$–O], 0.39 [d, ^{3}J(P,H) 3.9 Hz, 9H, $(H_3C)_3Si$–P], 1.0–2.2 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.22 (s, 3H, CH_3-Cyclohexyl). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 1.1 [d, ^{2}J(P,C) 10.3 Hz, $(H_3C)_3Si$–P], 2.1 [s, $(H_3C)_3Si$–O], 22.6 (d, ^{4}J(P,C) 2.9 Hz, C(3)-Cyclohexyl), 25.8 (d, ^{3}J(P,C) 8.6 Hz, CH_3-Cyclohexyl), 26.2 (s, C(4)-Cyclohexyl), 37.4 (d, ^{3}J(P,C) 14.3 Hz, C(2)-Cyclohexyl), 48.3 (d, ^{2}J(P,C) 20.1 Hz, C(1)-Cyclohexyl). Weitere Daten s. Tab. 1. Gef.: C, 54.6; H, 10.09. $C_{14}H_{31}OPSi_2$ (302.54) ber.: C, 55.58; H, 10.33%.

*(1-Methylcyclopentyl-trimethylsiloxymethyliden)-trimethylsilylphosphin (**6d**)*

Zu der auf −40°C gekühlten Lösung von 2.8 g (19.0 mmol) **4d** [23] in 50 ml

Pentan tropft man unter Rühren die Lösung von 6.1 g (18.5 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF [24] in 40 ml Pentan/5 ml Tetrahydrofuran, wobei Lithiumchlorid ausfällt. Nach Auftauen wird über eine G3-Umkehrfritte filtriert und bei 30°C/16 mbar eingedampft. Fraktionierte Destillation des Rückstandes liefert 4.0 g (75%) **6d** als gelbes Öl vom Sdp. 79°C/10^{-2} mbar. IR (Film): 2950, 2895, 2870, 1445, 1253, 1200, 1150, 845 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.25 [s, 9H, $(H_3C)_3Si$–O], 0.37 [d, ^3J(P,H) 3.8 Hz, 9H, $(H_3C)_3Si$–P], 1.24 (s, 3H, CH_3-Cyclopentyl), 1.4–2.5 (m, 8H, Cyclopentyl-H). ^{13}C-NMR (C_6D_6/C_6H_6, 1/1): δ 1.3 [d, ^2J(P,C) 9.7 Hz, $(H_3C)_3Si$–P], 2.3 [s, $(H_3C)_3Si$–O], 24.3 (s, C(3)-Cyclopentyl), 27.4 (d, ^3J(P,C) 7.7 Hz, CH_3-Cyclopentyl), 40.0 (d, ^3J(P,C) 15.4 Hz, C(2)-cyclopentyl), 57.3 (d, ^2J(P,C) 22.0 Hz, C(1)-Cyclopentyl). Weitere Daten s. Tab. 1. Gef.: C, 53.1; H, 10.11. $C_{13}H_{29}OPSi_2$ (288.52) ber.: C, 54.12; H, 10.13%.

(2-Methylpropylidin)phosphin (2e)

An einen 50 ml-Rundkolben (mit wassergekühltem Rückflusskühler und Tropftrichter), in dem sich 500 mg gemörsertes Natriumhydroxid befinden, wird ein Vakuum von 1 mbar angelegt und dieser im Ölbad auf 140°C erhitzt. Hierzu tropft man innerhalb von 10 min 12.4 g (50 mmol) **6a** und sammelt **2e** sowie Hexamethyldisiloxan bei −78°C, wobei man gegen Ende der Reaktion das Ölbad bis auf 160°C aufheizt. Aus dem Produktgemisch kondensiert man **2e** bei −196°C/5×10^{-3} mbar aus, Hexamethyldisiloxan wird hierbei in einer auf −78°C gekühlten Falle zurückgehalten. Ausb. 2.7 g (63%) **2e** als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei −30°C mehrere Tage haltbar ist, bei Raumtemp. aber innerhalb 1 h weitgehend unter Rotfärbung oligomerisiert. IR (Film): 2962, 1528 (P≡C), 1284, 1069 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 1.08 (d, ^3J(H,H) 6.9 Hz, 6H, $(H_3C)_2CH$], 2.5 [m, 1H, $(H_3C)_2CH$]. ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 24.3 [d, ^3J(P,C) 6.7 Hz, $(H_3C)_2CH$], 31.40 [d, ^2J(P,C) 19.4 Hz, $(H_3C)_2CH$]. Weitere Daten s. Tab. 1. Gef.: C, 55.8; H, 8.41. C_4H_7P (86.07) ber.: C, 55.81; H, 8.20%.

(3,3-Dimethylbutylidin)phosphin (2f)

Die thermische, Natriumhydroxid-katalysierte Eliminierungsreaktion mit 13.8 g (50 mmol) **6b** gemäss **2e** (s. vorstehender Versuch) liefert 12.0 g eines Gemisches aus **2f** und Hexamethyldisiloxan im Verhältnis 44/56 (^{1}H-NMR-spektroskopisch), was einer Ausb. an Phosphaalkin von 75% entspricht. Die Reindarstellung von **2f** durch fraktionierte Kondensation wie im Falle von **2e** (s. vorstehender Versuch) gelingt nicht; es wird lediglich eine Anreicherung des Phosphaalkins erreicht (ca. 60/40, ^{1}H-NMR-spektroskopisch). Zu weiteren Umsetzungen (s. später) wird dieses Gemisch verwendet. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.81 [s, 9H, $(H_3C)_3C$], 1.94 (d, ^3J(P,H) 14.4 Hz, 2H, CH_2). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 28.7 [s, $(H_3C)_3C$], 31.4 [d, ^3J(P,C) 5.6 Hz, $(H_3C)_3C$], 44.3 (d, ^2J(P,C) 20.1 Hz, CH_2). Weitere Daten s. Tab. 1. Auf die Durchführung einer Elementaranalyse musste naturgemäss verzichtet werden.

(1-Methylcyclohexylmethylidin)phosphin (2g)

An einen 25 ml-Rundkolben (mit wassergekühltem Destillationsaufsatz und Tropftrichter), in dem sich 150 mg gemörsertes Natriumhydroxid befinden, wird ein Vakuum von 15 mbar angelegt und dieser im Ölbad auf 120°C erhitzt. Hierzu tropft man langsam 1.50 g (5.0 mmol) **6e** und zwar so, dass der Kolben nicht überschäumt. Abdestillierendes **2g** wird in der Vorlage gesammelt, Hexamethyldisiloxan in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei −78°C abgeschieden. Ausb. 0.53 g (76%) **2g** als

farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 50°C/15 mbar, die erst nach längerem Aufbewahren leicht gelb wird. IR (Film): 2960, 2920, 2855, 1525 (P≡C), 1442, 1250, 1055, 845 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.7–2.2 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.20 (s, 3H, CH_3-Cyclohexyl). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 24.1 (s, C(3)-Cyclohexyl), 26.8 (d, ^5J(P,C) 3.8 Hz, C(4)-Cyclohexyl), 32.1 (d, ^3J(P,C) 8.5 Hz, CH_3-Cyclohexyl), 40.6 (d, ^3J(P,C) 5.8 Hz, C(2)-Cyclohexyl), 42.4 (d, ^2J(P,C) 18.5 Hz, C(1)-Cyclohexyl). Weitere Daten s. Tab. 1. Gef.: C, 68.4; H, 9.25. $C_8H_{13}P$ (140.16) ber.: C, 68.55; H, 9.35%.

*(1-Methylcyclopentylmethylidin)phosphin (**2h**)*

An einen 25 ml-Rundkolben (mit wassergekühltem Rückflusskühler und Tropftrichter), in dem sich 150 mg gemörsertes Natriumhydroxid befinden, legt man ein Vakuum von 10^{-2} mbar an und erhitzt im Ölbad auf 150°C. Dann tropft man langsam 1.44 g (5.0 mmol) **6d** zu und zwar so, dass der Kolben nicht überschäumt. Das abdestillierende Gemisch aus **2h** und Hexamethyldisiloxan wird in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei −78°C gesammelt [1.33 g im Verhältnis 1/1 (^{1}H-NMR-spektroskopisch)], was einer Ausb. an Phosphaalkin von 92% entspricht. Die Trennung beider Komponenten erfolgt durch Kugelrohrdestillation. Bei 20°C (Ofentemp.)/16 mbar destilliert Hexamethyldisiloxan ab; Destillation des Rückstandes liefert 0.38 g (66%) **2h** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 34°C/16 mbar. IR (Film): 2960, 2861, 1526 (P≡C), 1442, 1250, 1050, 842 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 1.17 (s, 3H, CH_3-Cyclopentyl), 1.1–2.1 (m, 8H, Cyclopentyl-H). ^{13}C-NMR (C_6D_6/C_6H_6, 1/1): δ 24.9 (s, C(3)-Cyclopentyl), 28.3 (d, ^3J(P,C) 6.8 Hz, CH_3-Cyclopentyl), 42.8 (d, ^3J(P,C) 5.7 Hz, C(2)-Cyclopentyl), 47.3 (d, ^2J(P,C) 18.0 Hz, C(1)-Cyclopentyl). Gef.: C, 65.9; H, 8.82. $C_7H_{11}P$ (126.14) ber.: C, 66.65; H, 8.79%.

Azaphosphole

*5-Isopropyl-1,2,4-diazaphosphol (**10a**)*

Die aus 0.62 g (6.0 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff hergestellte Lösung von Diazomethan in 10 ml Pentan (getrocknet über Kaliumhydroxid) [25] gibt man unter Rühren bei 0°C zu 0.43 g (5.0 mmol) **2e** und dampft nach weiteren 30 min bei 30°C/16 mbar ein, wobei ein blassgelber Rückstand verbleibt. Kugelrohrdestillation liefert 0.50 g (78%) **10a** als farbloses Öl vom Sdp. 85°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 3230 (NH), 2960, 1464, 1343, 904 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 1.26 [d, ^3J(H,H) 6.9 Hz, 6H, $(H_3C)_2CH$], 3.15 [m, 1H, $(H_3C)_2CH$], 8.44 (d, ^2J(P,H) 43.5 Hz, 1H, 3-H), 13.5 (s, breit, 1H, NH). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 25.5 [d, ^3J(P,C) 7.5 Hz, $(H_3C)_2CH$], 31.5 [d, ^2J(P,C) 16.8 Hz, $(H_3C)_2CH$]. Weitere Daten s. Tab. 3 Gef.: C, 46.8; H, 7.17; N, 21.3. $C_5H_9N_2P$ (128.12) ber.: C, 46.97; H, 7.08; N, 21.87%.

*5-Neopentyl-1,2,4-diazaphosphol (**10b**)*

Aus 0.57 g (5.0 mmol) **2f** (1.7 ml des 60/40-Gemisches mit Hexamethyldisiloxan) und 10 ml Diazomethanlösung in Pentan [aus 0.62 g (6.0 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff [25]] erhält man analog **10a** (s. vorstehender Versuch) 0.73 g (93%) **10b** als farbloses Öl, das alsbald kristallisiert. Schmp. 62°C. IR (Film): 3240 (NH), 2950, 1466, 1361, 1101, 908 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.88 [s, 9H, $(H_3C)_3C$], 2.78 (d, ^3J(P,H) 9.3 Hz, 2H, CH_2), 8.50 (d, ^2J(P,H) 44.1 Hz, 1H, 3-H), 13.0 (s, breit, 1H, NH). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 29.2 [s, $(H_3C)_3C$], 31.1 [s, $(H_3C)_3C$], 44.0 (d, ^2J(P,C) 16.6

Hz, CH_2). Weitere Daten s. Tab. 3. Gef.: C, 53.3; H, 8.22; N, 17.5. $C_7H_{13}N_2P$ (156.81) ber.: C, 53.83; H, 8.39; N, 17.94%.

*5-(1-Methylcyclohexyl)-1,2,4-diazaphosphol (**10c**)*

Aus 0.70 g (5.0 mmol) **2g** und 10 ml Diazomethanlösung in Pentan (aus 0.62 g (6.0 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff [25]) erhält man analog **10a** nach Kugelrohrdestillation 0.57 g (68%) farbloses, öliges **10c** vom Sdp. 110°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 3140 (NH), 2925, 2855, 1440, 1378, 1260, 900, 845 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 0.9–2.2 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.35 (s, 3H, CH_3-Cyclohexyl), 8.45 (d, ^2J(P,H) 44.2 Hz, 1H, 3-H), 10.0 (s, breit, 1H, NH). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 22.5 (s, C(3)-Cyclohexyl, 25.9 (s, C(4)-Cyclohexyl), 30.2 (d, ^3J(P,C) 8.0 Hz, CH_3-Cyclohexyl), 38.5 (d, ^2J(P,C) 12.5 Hz, C(1)-Cyclohexyl), 39.3 (d, ^3J(P,C) 6.4 Hz, C(2)-Cyclohexyl). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 59.2; H, 8.23; N, 15.2 $C_9H_{15}N_2P$ (188.20) ber.: C, 59.33; H, 8.30; N, 15.37%.

*5-(1-Methylcyclopentyl)-1,2,4-diazaphosphol (**10d**)*

Aus 0.64 g (5.0 mmol) **2h** und 10 ml Diazomethanlösung in Ether (aus 0.62 g (6.0 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff [25]) erhält man analog **10a** 0.68 g (81%) **11d** als farbloses Öl vom Sdp. 100°C (Ofentemp.)/10^{-2} mbar, das langsam kristallisiert (Zers. -P. 115°C). IR (Film): 3130 (NH), 2950, 2860, 1442, 1381, 1372, 1258, 901, 845 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.39 (s, 3H, CH_3-Cyclopentyl), 1.5–2.2 (m, 8H, Cyclopentyl-H), 8.62 (d, ^2J(P,H) 43.8 Hz, 1H, 3H), 10.2 (s, breit, 1H, NH). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 24.5 (s, C(3)-Cyclopentyl), 29.4 (d, ^3J(P,C) 4.3 Hz, CH_3-Cyclopentyl), 42.1 (d, ^3J(P,C) 6.4 Hz, C(2)-Cyclopentyl), 46.2 (d, ^2J(P,C) 13.6 Hz, C(1)-Cyclopentyl). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 56.8; H, 7.66; N, 16.7. $C_8H_{13}N_2P$ (168.18) ber.: C, 57.13; H, 7.79; N, 16.66%.

*5-Isopropyl-3-methyl-1,2,3,4-triazaphosphol (**12a**)*

Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 0.43 g (5.0 mmol) **2e** in 10 ml n-Pentan tropft man unter Rühren 0.34 g (6.0 mmol) **11** [26] in 5 ml Pentan (exotherme Reaktion) und dampft nach weiteren 30 min (Raumtemp.) bei 30°C/16 mbar ein. Kugelrohrdestillation des Rückstandes liefert 0.62 g (86%) **12a** als farbloses Öl vom Sdp. 55°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 2960, 1462, 1233, 1040, 811 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 1.30 (d, ^3J(H,H) 6.9 Hz, 6H, $(H_3C)_2CH$], 3.30 [m, 1H, $(H_3C)_2CH$], 3.64 (d, ^3J(P,H) 6.6 Hz, 3H, N–CH_3). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 24.4 [d, ^3J(P,C) 7.9 Hz, $(H_3C)_2CH$], 30.7 [d, ^2J(P,C) 18.4 Hz, $(H_3C)_2CH$], 37.9 (d, ^2J(P,C) 15.8 Hz, N–CH_3). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 42.2; H, 7.02; N, 28.9. $C_5H_{10}N_3P$ (143.14) ber.: C, 41.96; H, 7.04; N, 29.36%.

*3-Methyl-5-neopentyl-1,2,3,4-triazaphosphol (**12b**)*

Aus 0.57 g (5.0 mmol) **2f** (1.7 ml des 60/40-Gemisches mit Hexamethyldisiloxan) in 10 ml Pentan und 0.34 g (6.0 mmol) **11** [26] in 5 ml n-Pentan erhält man analog **12a** (s. vorstehender Versuch) 0.79 g (92%) **12b** als farbloses Öl vom Sdp. 80°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 2950, 1470, 1363, 1225, 816 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 0.92 [s, 9H, $(H_3C)_3C$], 2.92 (d, ^3J(P,H) 11.4 Hz, 2H, CH_2), 3.65 (d, ^3J(P,H) 6.9 Hz, 3H, N–CH_3). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 30.2 [s, $(H_3C)_3C$], 31.7 [d, ^3J(P,C) 3.0 Hz, $(H_3C)_3C$], 38.8 (d, ^2J(P,C) 14.6 Hz, N–CH_3), 44.2 (d, ^2J(P,C) 18.2 Hz, CH_2). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 49.2; H, 8.17; N, 24.7. $C_7H_{14}N_3P$ (171.70) ber.: C, 49.11; H, 8.24; N, 24.55%.

*3-Methyl-5-(1-methylcyclohexyl)-1,2,3,4-triazaphosphol (**12c**)*

Aus 0.70 g (5.0 mmol) **2g** in 10 ml n-Pentan und 0.34 g (6.0 mmol) **11** [26] in 5 ml n-Pentan erhält man analog **12a** 0.92 g (93%) **12c** als farbloses Öl vom Sdp. 110°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 2920, 2850, 1442, 1233, 820 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 0.7–2.1 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.23 (s, 3H, CH_3-Cyclohexyl), 4.15 (d, ^3J(P,H) 6.3 Hz, 3H, N–CH_3). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 22.2 (s, C(3)-Cyclohexyl), 26.0 (s, C(4)-Cyclohexyl), 29.5 (d, ^3J(P,C) 6.0 Hz, CH_3-Cyclohexyl), 38.5 (d, ^2J(P,C) 15.1 Hz, N–CH_3), 39.1 (d, ^3J(P,C) 7.1 Hz, C(2)-Cyclohexyl). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 54.8; H, 8.11; N, 21.4. $C_9H_{16}N_3P$ (197.22) ber.: C, 54.81; H, 8.17; N, 21.31%.

*3-Methyl-5-(1-methylcyclopentyl)-1,2,3,4-triazaphosphol (**12d**)*

Aus 0.64 g (5.0 mmol) **2h** in 10 ml Pentan und 0.43 g (7.5 mmol) **11** [26] in 5 ml Pentan erhält man analog **12a** 0.83 g (93%) **12d** als farbloses Öl vom Sdp. 100°C (Ofentemp.)/10^{-2} mbar. IR (Film): 2950, 2861, 1442, 1232, 1190 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.45 (s, 3H, CH_3-Cyclopentyl), 1.5–2.2 (m, 8H, Cyclopentyl-H), 4.23 (d, ^3J(P,H) 6.9 Hz, 3H, N–CH_3). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 24.6 (s, C(3)-Cyclopentyl), 29.3 (d, ^3J(P,C) 7.6 Hz, CH_3-Cyclopentyl), 38.8 (d, ^2J(P,C) 15.6 Hz, N–CH_3), 42.0 (d, ^3J(P,C) 7.3 Hz, C(2)-Cyclopentyl), 46.3 (d, ^2J(P,C) 15.2 Hz, C(1)-Cyclopentyl). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 52.6; H, 7.67; N, 22.8. $C_8H_{14}N_3P$ (183.19) ber.: C, 52.45; H, 7.70; N, 22.94%.

*5-Isopropyl-3-phenyl-1,2,4-oxazaphosphol (**15a**)*

Zu der Lösung von 0.43 g (5.0 mmol) **2e** und 1.52 g (15.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C 0.78 g (5.0 mmol) Benzhydroxamsäurechlorid [27] in 5 ml Ether, filtriert nach einer weiteren Stunde Rühren bei Raumtemperatur vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid ab und dampft bei 30°C 16 mbar ein. Kugelrohrdestillation des Rückstandes liefert 0.75 g (73%) **15a** als farbloses Öl vom Sdp. 125°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 3060, 2960, 1475, 1455, 1255, 1030, 860 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 1.15 [d, ^3J(H,H) 6.7 Hz, 6H, $(H_3C)_2CH$], 3.00 [m, 1H, $(H_3C)_2CH$], 7.0–7.1 sowie 7.7–8.0 (m, 5H, Aromaten-H). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 23.1 [d, ^3J(P,C) 7.7 Hz, $(H_3C)_2CH$], 32.5 [d, ^2J(P,C) 13.7 Hz, $(H_3C)_2CH$], 128.1–133.4 (m, Aromaten-C). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 63.8; H, 5.92; N, 6.5. $C_{11}H_{12}NOP$ (205.19) ber.: C, 64.38; H, 5.90; N, 6.83%.

*5-Neopentyl-3-phenyl-1,2,4-oxazaphosphol (**15b**)*

Aus 0.57 g (5.0 mmol) **2f** (1.7 ml des 60/40-Gemisches mit Hexamethyldisiloxan) und 1.52 g (15.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether sowie 0.78 g (5.0 mmol) Benzhydroxamsäurechlorid [27] in 5 ml Ether erhält man analog **15a** (s. vorstehender Versuch) 0.94 g (81%) **15b** als farbloses Öl vom Sdp. 135°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 3060, 2960, 1475, 1460, 1250, 855 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 1.17 (s, 9H, $(H_3C)_3C$], 2.70 (d, ^3J(P,H) 10.2 Hz, 2H, CH_2), 7.1–7.3 sowie 7.9–8.1 (m, 5H, Aromaten-H). ^{13}C-NMR (C_6D_6): δ 29.3 [s, $(H_3C)_3C$], 31.7 [d, ^3J(P,C) 3.8 Hz, $(H_3C)_3C$], 44.9 (d, ^2J(P,C) 13.7 Hz, CH_2), 127.8–133.0 (m, Aromaten-C). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 67.0; H, 6.84; N, 6.0. $C_{13}H_{16}NOP$ (233.25) ber.: C, 66.94; H, 6.92; N, 6.00%.

*5-(1-Methylcyclohexyl)-3-phenyl-1,2,4-oxazaphosphol (**15c**)*

Aus 0.70 g (5.0 mmol) **2g** und 1.52 g (15.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether

sowie 0.78 g (5.0 mmol) Benzhydroxamsäurechlorid [27] in 5 ml Ether erhält man analog **15a** 1.13 g (87%) **15c** als farbloses Öl vom Sdp. 170°C (Ofentemp.)/5×10^{-3} mbar. IR (Film): 2925, 2855, 1460, 1443, 762 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 0.8–2.3 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.38 (s, 3H, CH_3-Cyclohexyl), 7.3–8.0 (m, 5H, Aromaten-H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 22.7 (s, C(3)-Cyclohexyl), 26.1 (s, C(4)-Cyclohexyl), 28.7 (d, ^3J(P,C) 5.6 Hz, CH_3-Cyclohexyl), 38.3 (d, ^3J(P,C) 6.8 Hz, C(2)-Cyclohexyl), 41.9 (d, ^2J(P,C) 9.2 Hz, C(1)-Cyclohexyl), 128.2–132.7 (m, Aromaten-C). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 69.4; H, 7.04; N, 5.3. $C_{15}H_{18}NOP$ (259.29) ber.: C, 69.48; H, 7.00; N, 5.40%.

*5-(1-Methylcyclopentyl)-3-phenyl-1,2,4-oxazaphosphol (**15d**)*

Aus 0.64 g (5.0 mmol) **2h** und 1.52 g (15.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether sowie 0.78 g (5.0 mmol) Benzhydroxamsäurechlorid [27] erhält man analog **15a** 0.96 g (82%) **15d** als farbloses Öl vom Sdp. 150°C (Ofentemp.)/10^{-2} mbar. Beim Stehenlassen (Raumtemp. und Licht) tritt langsam Zersetzung ein. IR (Film): 2955, 2865, 1462, 1445, 1267, 1003, 762 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.50 (s, 3H, CH_3-Cyclopentyl), 1.5–2.2 (m, 8H, Cyclopentyl-H), 7.3–7.9 (m, 5H, Aromaten-H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 25.0 (s, C(3)-Cyclopentyl), 28.1 (d, ^3J(P,C) 6.9 Hz, CH_3-Cyclopentyl), 41.4 (d, ^3J(P,C) 7.3 Hz, C(2)-Cyclopentyl), 127.8–132.2 (m, Aromaten-C). Weitere Daten s. Tabelle 3. Gef.: C, 68.6; H, 6.63; N, 5.7. $C_{14}H_{16}NOP$ (245.26) ber.: C, 68.56; H, 6.58; N, 5.71%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Sachspenden. Der Landesregierung von Rheinland-Pfalz schulden wir Dank für die Förderung dieser Arbeit durch Personalmittel.

Literatur

1 T. Allspach, M. Regitz, G. Becker und W. Becker, Synthesis, (1985) im Druck.
2 T.E. Gier, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1769.
3 J. Lavigne, C. Pepin und A. Cabana, J. Mol. Spectrosc., 104 (1984) 49 sowie vorhergehende Arbeiten.
4 H. Eshtiagh-Hosseini, H.W. Kroto und J.F. Nixon, J. Chem. Soc., Chem., Commun., (1979) 653.
5 M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon und N.P.C. Simmons, Chem. Phys. Lett., 42 (1976) 460.
6 J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, T.A. Cooper, H.W. Kroto, J.F. Nixon, O. Ohashi und K. Ohno, J. Mol. Struct., 79 (1982) 215.
7 M.C. Durrant, H.W. Kroto, D. McNaughton und J.F. Nixon, J. Mol. Spectrosc., 109 (1985) 8.
8 Übersichten: R. Appel, F. Knoll und J. Ruppert, Angew. Chem., 93 (1981) 771; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20 (1981) 731. B. Weber und M. Regitz in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E1, S. 23, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1982. G. Becker, W. Becker und O. Mundt, Phosphorus and Sulfur, 14 (1983) 267.
9 R. Appel, G. Maier, H.P. Reisenauer und A. Westerhaus, Angew. Chem., 93 (1981) 215; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20 (1981) 197.
10 R. Appel und A. Westerhaus, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 2159.
11 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 16.
12 G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 430 (1977) 66.
13 G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 42.
14 G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 242.
15 Spektroskopische Identifizierung von Organophosphor-Verbindungen: B. Weber, R. Luckenbach, H.-G. Padeken und M. Regitz, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1982, S. 1. Vgl. auch die Bibliographie auf S. 816.

16 G. Becker, M. Rössler und W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 473 (1981) 7.
17 M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Chem. Lett., (1983) 1653.
18 W. Rösch und M. Regitz, Angew. Chem., 96 (1984) 898; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 900.
19 Y.Y.C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Münch und G. Becker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1634.
20 A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, Nachr. Chem. Techn. Lab., 33 (1985) 793.
21 G. Becker und W. Hölderich, Chem. Ber., 108 (1975) 2484.
22 J. Rouzaud, G. Cauquil und L. Giral, Bull. Soc. Chim. France, (1965) 2030.
23 H. Koch und W. Haaf, Ann. Chem., 618 (1958) 251; Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin, 1977, S. 527.
24 G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 104.
25 F. Arndt, Org. Synth., Coll. Vol., 2 (1943) 461.
26 O. Dimroth und W. Wislicenus, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 38 (1905) 1573.
27 R. Huisgen und W. Mack, Tetrahedron Lett., (1961) 583.