

Organophosphorverbindungen mit tertiären Alkylsubstituenten. III*: Synthese und Reaktionen Di-1-adamantylsubstituierter Phosphorverbindungen; Kristallstruktur von Di-1-Adamantylphosphinsäurechlorid

Organophosphorus Compounds with Tertiary Alkyl Substituents. III:
Synthesis and Reactions of Di-1-adamantyl-Substituted Phosphorus Compounds;
Crystal Structure of Di-1-adamantylphosphinic Chloride

Jens R. Goerlich, Axel Fischer, Peter G. Jones, Reinhard Schmutzler⁺

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

Z. Naturforsch. **49b**, 801–811 (1994); eingegangen am 17. Dezember 1993

Di-1-adamantyl Phosphorus Compounds, Secondary Phosphine Oxides,
Di-1-adamantyl Phosphinic Acid, NMR Spectra, X-Ray

The reaction of adamantane with $\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$, followed by hydrolysis, gave $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ **1**, which was converted to $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ **2** and $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ **3** by standard procedures. The structure of **1** was confirmed by a single crystal X-ray structure determination; despite the bulky substituents the P–C bond lengths are normal (184.0(3), 185.0(3) pm). Whereas chlorine-fluorine exchange in **3** with AsF_3 furnished $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{S})\text{F}$ **4**, desulfuration of **3** with Ph_3P to give $(1\text{-Ad})_2\text{PCl}$ **5** failed. The secondary phosphine oxides $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = 1\text{-Ad}$: **6**; $\text{R}^1 = 1\text{-Ad}$, $\text{R}^2 = \text{'Bu}$: **7**; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{'Bu}$: **8**) were synthesized by reaction of **1**, $1\text{-AdP}(\text{O})\text{Cl}_2$ and $\text{'BuP}(\text{O})\text{Cl}_2$ with 'BuLi . **6** and **8** reacted readily with chloral to give the adducts $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ ($\text{R} = 1\text{-Ad}$: **9**; $\text{R} = \text{'Bu}$: **10**). Silylation of **6** with $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ in the presence of dry air led to $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ **11**, which was hydrolyzed to give $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ **12**. $(1\text{-Ad})_2\text{POSiMe}_3$ **13** was obtained by the reaction of **6** with $n\text{-BuLi}$, followed by Me_3SiCl . No reaction took place upon heating **6** with $\text{Mo}(\text{CO})_6$. $(1\text{-Ad})_2\text{PCl}$ **5** was synthesized in low yield by the reaction of **6** with PCl_3 . The action of tetrachloro-*o*-benzoquinone (TOB) upon **6** furnished $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{O})(\text{o-OH})\text{C}_6\text{Cl}_4$ **15**, whereas the 'butyl analogue of **15**, **16**, was synthesized by hydrolysis of the TOB-adduct of di- 'butyl fluorophosphine. Analogous 1-adamantyl- and 'butyl -phosphorus compounds are compared with regard to their ^{31}P NMR data.

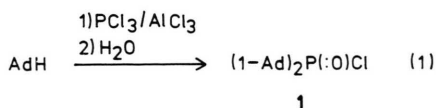
Einleitung

Nachdem wir uns in den letzten Jahren ausführlich mit 1-Adamantyl-substituierten Phosphorverbindungen beschäftigt haben [1–7], lag es nahe, auch die in der Literatur bislang nur sporadisch erwähnten Di-1-adamantyl-substituierten Phosphorverbindungen [5, 6, 8–11] eingehender zu untersuchen. Dies ist um so näherliegend, als die entsprechenden Di- 'butyl -substituierten Verbindungen zum Teil seit Jahrzehnten bekannt sind [12].

Ergebnisse und Diskussion

Die wenigen in der Vergangenheit beschriebenen Di-1-adamantylphosphor-Verbindungen wurden zumeist durch Umsetzung von Chlorphosphi-

nen mit 1-Adamantyl-Grignardreagenzien dargestellt [8, 10]. Der prinzipielle Nachteil dieser Methode liegt in der Schwierigkeit der Darstellung und Handhabung von 1-Adamantylmagnesium- und 1-Adamantyllithium-Verbindungen. Diese neigen zur homolytischen Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Radikalen [13–16] (betr. 1-AdCaBr siehe [17]). Ein bequemer Zugang zu Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid (**1**) ist durch die von No *et al.* beschriebene Umsetzung von Adamantan mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid und nachfolgende Hydrolyse des Reaktionsgemisches gegeben [11]:



Dies scheint das bisher einzige Beispiel für eine Dialkylierung von PCl_3 durch einen gesättigten Kohlenwasserstoff unter den Bedingungen der

* Teil II: Lit. [46].

⁺ Sonderdruckanforderungen an R. Schmutzler.

	Verb. No.	R = 1-Ad $\delta(\text{P})$	$\delta(\text{F})$	$^1J(\text{PF})$	R = ^tBu $\delta(\text{P})$	$\delta(\text{F})$	$^1J(\text{PF})$
$\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{Cl}$	1	86,53			94,7		
$\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{F}$	2	67,76	-110,68	1066,88	76,6	-104,2	1090
$\text{R}_2\text{P}(\text{:S})\text{Cl}$	3	138,97			150,4		
$\text{R}_2\text{P}(\text{:S})\text{F}$	4	144,31	-123,49	1053,00	157,8	-119,6	1093

Tab. I. ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten analoger Di-1-adamantyl- und Di- t butyl-substituierter Phosphorverbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{:E})\text{X}$ mit $\text{R} = 1\text{-Ad}$, ^tBu ; $\text{E} = \text{O}$, S ; $\text{X} = \text{Cl}$, F .

Kinnear-Perren-Reaktion [18, 19] zu sein. Die Monoalkylierung von PCl_3 mit gesättigten Kohlenwasserstoffen unter ähnlichen Bedingungen ist von Olah *et al.* beschrieben worden [20]. Es ist anzunehmen, daß ein Reaktionsverlauf gemäß Gl. (1) durch die bekanntermaßen hohe Stabilität des 1-Adamantylkations begünstigt wird [21, 22]. Diese Stabilität ermöglichte sogar die Isolierung und strukturelle Untersuchung von 3,5,7-Trimethyl-1-adamantylcarbenium-Salzen [23]. Auch ist bekannt, daß 2-Adamantylkationen unter derartigen Bedingungen in beträchtlichem Ausmaß zu 1-Adamantylkationen isomerisieren [9, 24]. So lieferte z. B. die Insertion von PF_3 in die P-F -Bindung von 2-AdF fast ausschließlich 1-AdPF₄ [24] (siehe auch [1] und [4]).

Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid **1** ist ein farbloser, hochschmelzender Feststoff, der gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit unempfindlich ist. Sein $\delta(\text{P})$ -Wert (Tab. I) liegt mit 86,53 ppm im erwarteten Bereich, gegenüber dem von $(^t\text{Bu})_2\text{P}(\text{:O})\text{Cl}$ um 8 ppm hochfeldverschoben [25]. Im Massenspektrum von **1** lassen sich das Molekülion bei m/z 352 und das 1-Adamantylkation als Basispeak bei m/z 135 beobachten.

Da bislang keine Strukturuntersuchungen an Dialkylphosphinsäurechloriden durchgeführt worden waren und Yoshifuji *et al.* die Ergebnisse ihrer

Strukturanalyse von Bis-supermesitylphosphinsäurechlorid ohne Angabe von Bindungslängen und -winkeln publizierten [26], wurden von **1** erhaltene Einkristalle einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Das Ergebnis zeigt Abb. 1.

Das Phosphoratom in **1** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel liegen im Bereich von $101,84(9)^\circ$ [C1-P-Cl] bis $118,19(12)^\circ$ [C1-P-C1'] (Tab. II). Die sterisch anspruchsvollen 1-Adamantylreste weiten die Bindungswinkel erwartungsgemäß am stärksten auf. Der Bindungsabstand P=O ist mit $150,4(2)$ pm etwas größer als gewöhnlich [27, 28] (Tab. II). Trotz des sterischen Anspruchs der beiden 1-Adamantylgruppen weisen die C-P -Bindungslängen mit $184,0(3)$ [P-C1'] und $185,0(3)$ pm [P-C1] normale Werte auf (Standardbindungsabstände P-C 185 pm [27]).

Die Reduktion von **1** zu Di-1-adamantylphosphin mit Lithiumalanat oder Trichlorsilan ist bereits beschrieben worden [5, 11].

Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid **1** ließ sich durch Erhitzen mit SbF_3 in Toluol unter Chlor-Fluor-Austausch in Di-1-adamantylphosphinsäurefluorid **2**, einen farblosen, bei 141°C schmelzenden Feststoff überführen (Schema 1). Für den $\delta(\text{P})$ -Wert von **2** ist eine Hochfeldverschiebung um 9 ppm, für den $\delta(\text{F})$ -Wert eine von 6 ppm gegenüber dem Wert von $(^t\text{Bu})_2\text{P}(\text{:O})\text{F}$ zu beobachten [25], wobei $^1J(\text{PF})$ bei **2** mit 1066,88 Hz rund 23 Hz kleiner ist als für die t Butylverbindung (Tab. I). Die signifikantesten Signale im Massen-

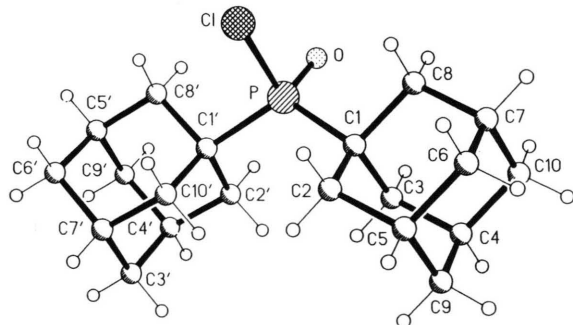
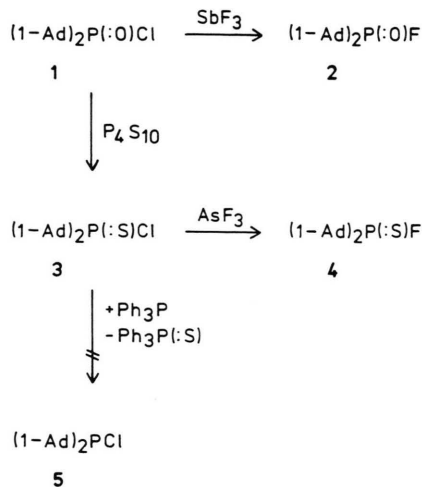


Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **1** im Kristall. Radien sind willkürlich.

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **1**.

P-O	150,4(2)	P-C(1')	184,0(3)
P-C(1)	185,0(3)	P-Cl	204,84(12)
O-P-C(1')	113,10(12)	O-P-Cl	110,15(11)
C(1')-P-C(1)	118,19(12)	C(1)-P-Cl	110,18(9)
C(1')-P-Cl	102,23(9)	C(3)-C(1)-P	101,84(9)
C(2)-C(1)-P	117,2(2)	C(10')-C(1')-P	107,6(2)
C(8)-C(1)-P	105,3(2)	C(8')-C(1')-P	115,5(2)
C(2')-C(1')-P	108,8(2)		106,0(2)

spektrum von **2** werden durch das Molekölion bei m/z 336 und das 1-Adamantylkation bei m/z 135 (Basispeak) erzeugt.



Schema 1. Synthesen ausgehend von Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid **1**.

Durch Einwirkung eines großen Überschusses von P_4S_{10} auf **1** in siedendem Toluol erhielt man nach 3 d in guter Ausbeute Di-1-adamantylthiophosphinsäurechlorid **3** (Schema 1), einen farblosen, bei 226 °C schmelzenden Feststoff, dessen $\delta(\text{P})$ -Wert mit 138,97 ppm (Tab. I) im erwarteten Bereich liegt [29], gegenüber dem von $(\text{tBu})_2\text{P}(\text{:S})\text{Cl}$ [25] rund 11 ppm hochfeldverschoben. Das EI-Massenspektrum von **3** zeigt das Molekölion bei m/z 368 in geringer Intensität sowie den Basispeak bei m/z 135 (1-Adamantylkation). Die Umsetzung von **3** mit Arsentrifluorid führte zu Di-1-adamantylthiophosphinsäurefluorid **4**. Auch **4** ist ein farbloser Feststoff, der $\delta(\text{P})$ - und $\delta(\text{F})$ -Wert liegen im erwarteten Bereich (Tab. I) [29]. Für die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Parameter von **4** ist im Vergleich zu denen der analogen *t*-Butylver-

bindung die gleiche Tendenz wie bei **2** zu beobachten: Hochfeldverschiebung der $\delta(\text{P})$ - und $\delta(\text{F})$ -Werte und ein um 40 Hz niedrigerer Wert für $^1J(\text{PF})$. Das Massenspektrum von **4** zeigt das Molekölion bei m/z 352 und den Basispeak bei m/z 135 (1-Adamantylkation).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1–4** zeigen jeweils die vier zu erwartenden Signale für den 1-Adamantylkäfig, durchweg durch Kopplungen $^nJ(\text{PC})$ ($n = 1\text{--}4$) zu Dubletts aufgespalten (Tab. III). Die $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten sind stets kleiner als dies bei $\lambda^4\text{P}(\text{V})$ -Verbindungen beobachtet wurde, bei denen lediglich eine 1-Adamantylgruppe an das Phosphoratom gebunden ist [4]. Für die Phosphor-Fluor-Verbindungen **2** und **4** sind zudem Kopplungskonstanten $^2J(\text{FC})$ zu beobachten.

Der Versuch der Darstellung von $(1\text{-Ad})_2\text{P}\text{Cl}$ **5** durch Entschwefelung von $(1\text{-Ad})_2\text{P}(\text{:S})\text{Cl}$ **3** mit Triphenylphosphin scheiterte (Schema 1). Dagegen ist die Darstellung von 1-Ad PCl_2 aus 1-Ad $\text{P}(\text{:S})\text{Cl}_2$ auf diesem Weg beschrieben worden [30].

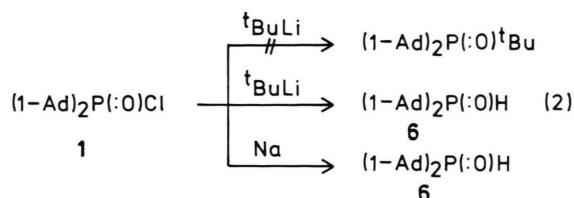
Durch Umsetzung von **1** mit *t*-Butyllithium sollte versucht werden, Di-1-adamantyl-*t*-butylphosphinoxid darzustellen. Stattdessen kam es jedoch gemäß Gl. (2) zur ausschließlichen Bildung von Di-1-adamantylphosphinoxid **6** [5, 11], wie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Vermutlich wird der Reaktionsverlauf durch die überaus sperrigen Substituenten in der Phosphor- und der Organometallkomponente bestimmt. Ähnliche Beobachtungen machten Koso-lapoff *et al.* bei der Umsetzung von Organophosphorsäuredichloriden mit *t*-BuMgBr [31]. Weiterhin wurde Di-1-adamantylphosphinoxid **6** auch bei der Enthalogenisierung von **1** mit Natrium in siedendem Toluol gebildet (Gl. (2)). Es ist anzunehmen, daß **1** mit *t*-Butyllithium bzw. Natrium im er-

Verb. No.	$\delta(\text{C}^1)$	$^1J(\text{PC})$	$\delta(\text{C}^2)$	$^2J(\text{PC})$	$\delta(\text{C}^3)$	$^3J(\text{PC})$	$\delta(\text{C}^4)$	$^4J(\text{PC})$
1	45,64	59,83	36,87	2,20	27,79	10,87	36,33	1,56
2	39,46	79,22 ^a	35,87	2,01	27,18	10,74	36,30	1,43
3	49,35	35,90	37,81	2,13	28,44	11,02	36,27	2,00
4	44,10	54,42 ^b	36,31	1,57	27,82	10,70	37,14	1,47
5	40,09	42,30	36,09	1,09	27,14	10,33	36,32	
6	37,68	60,61	36,62		27,47	9,61	36,56	
11 ^c	39,42	88,79	36,82		27,74	10,12	36,82	
12	39,31	86,46	36,24	1,80	27,65	10,07	36,76	

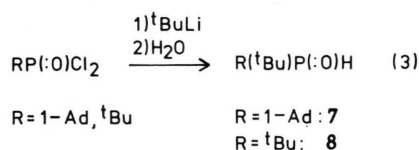
Tab. III. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **1–6**, **11** und **12**.

^a $^2J(\text{FC})$ 11,59; ^b $^2J(\text{FC})$ 13,61; ^c $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\delta(\text{C}) = 1,85$.

sten Schritt zum Lithium- bzw. Natriumsalz der Di-1-adamantyl-phosphinigen Säure reagierte, aus denen dann durch Hydrolyse **6** freigesetzt wurde.



Auch 1-Adamantyl- und ^tButylphosphonsäuredichlorid konnten durch Umsetzung mit ^tButyllithium in die entsprechenden sekundären Phosphinoxide **7** und **8** überführt werden (Gl. (3)). Dabei kam es im ersten Schritt zur Substitution eines phosphorständigen Chloratoms durch eine ^tButylgruppe unter intermediärer Bildung der entsprechenden Phosphinsäurechloride, die dann mit weiterem ^tButyllithium wie für **1** in Gl. (2) beschrieben reagierten (Gl. (3)).

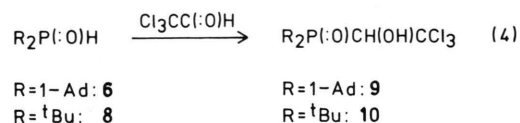


Während Di-^tbutylphosphinoxid **8** literaturbekannt ist [32–35], handelt es sich bei **7** um eine neue Verbindung. Ihr $\delta(\text{P})$ -Wert liegt mit 63,55 ppm erwartungsgemäß zwischen den Werten von **6** und **8** (Tab. IV). Charakteristisch für ein sekundäres Phosphinoxid ist ¹J(PH) mit 425,83 Hz. Massenspektrometrisch wurden bei **7** das Molekülion (m/z 240), das 1-Adamantylkation (m/z 135) als Basispeak und das ^tButylkation (m/z 57) als aussagekräftigste Signale beobachtet.

Zwar besitzen diese Untersuchungen keinen allgemeingültigen Charakter, jedoch scheint die Umsetzung von ^tButyllithium mit sterisch anspruchsvoll substituierten Phosphin- und Phosphonsäurechloriden ein praktikabler Weg zur Herstellung

sterisch hochgehirterter sekundärer Phosphinoxide zu sein.

Nachdem Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ ($\text{R} = 1\text{-Ad, tBu}$) durch Umsetzung von **6** und **8** mit 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin dargestellt worden waren [36], erschien es interessant, die sekundären Phosphinoxide **6** und **8** auch mit einer aktivierten Carbonylverbindung umzusetzen. Während Crofts *et al.* keine Reaktion zwischen Di-^tbutylphosphinoxid **8** und Chloral beobachten konnten [32], stellten wir fest, daß sowohl **6** als auch **8** bereits bei Raumtemperatur an Chloral unter Bildung der tertiären Phosphinoxide **9** und **10** addiert wurden (Gl. (4)). Sie unterscheiden sich damit prinzipiell nicht vom reaktivsten sekundären Dialkylphosphinoxid $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{:O})\text{H}$ [37].



9 und **10** sind farblose, bei 172–174 °C bzw. 154 °C unter Zersetzung schmelzende Feststoffe, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln ausgesprochen schwer löslich sind. Ihre $\delta(\text{P})$ -Werte liegen mit 62,43 ppm (**9**) bzw. 66,80 ppm (**10**) in dem für $\lambda^4\text{P}(\text{V})$ -Verbindungen üblichen Bereich [29]; es ist die übliche Entschirmung des Phosphoratoms der ^tButyl- im Vergleich zur 1-Adamantylverbindung zu beobachten (Tab. IV). Die ¹H-NMR-Spektren von **9** und **10** zeigen neben den Resonanzen der 1-Adamantyl- bzw. ^tButylgruppen die Signale der $\text{CH}(\text{OH})$ -Protonen als Singulets bei 4,78 ppm (**9**) bzw. 4,79 ppm (**10**) und die der $\text{CH}(\text{OH})$ -Protonen als Singulets bei 5,30 ppm. In den Massenspektren beider Verbindungen kommt deren beschränkte Stabilität in der Gasphase zum Ausdruck. So kann in beiden Fällen kein Molekülion beobachtet werden, die

Tab. IV. ³¹P-NMR-Daten analoger Di-1-adamantyl- und Di-^tbutyl-substituierter Phosphorverbindungen.

		R_2PX X = Cl	$\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{X}$ X = H	$\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{X}$ X = $\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$	$\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{X}$ X = OSiMe_3	R_2PX X = OSiMe_3	$\text{R}_2\text{P}(\text{:O})\text{X}$ X = $\text{O}(\text{o-OH})\text{C}_6\text{Cl}_4$
R = 1-Ad	$\delta(\text{P})$	140,93 5	60,23 6 [5]	62,43 9	47,83 11	141,73 13	69,78 15
R = ^t Bu	$\delta(\text{P})$	145,0 [25]	65,7 8 [35]	66,80 10	56,5 [39]	143,5 [40]	81,25 16

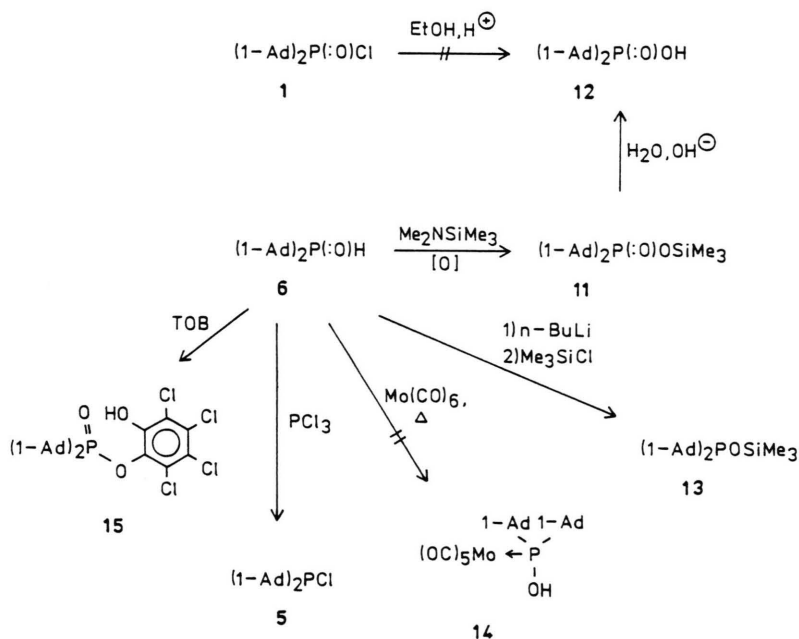
Basispeaks werden durch $[C_{10}H_{15}]^+$ bei m/z 135 (**9**) und $[C_4H_9]^+$ bei m/z 57 (**10**) hervorgehoben. Verbindungen mit dem Strukturelement $R_2P(:O)CH(OH)CCl_3$ haben Verwendung als Insektizide gefunden [38].

In Schema 2 werden weitere Reaktionen des Di-1-adamantylphosphinoxids **6** dargestellt.

So führte die Umsetzung von **6** mit Dimethylaminotrimethylsilan in einer Atmosphäre trockener Luft unter Oxidation des Phosphoratoms selektiv zur Bildung von Di-1-adamantylphosphinsäuretrimethylsilylester **11**. Bei **11** handelt es sich um einen farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoff mit einem $\delta(P)$ -Wert von 47,83 ppm ($(^iBu)_2P(:O)OSiMe_3$: 56,5 ppm [39]). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** weist neben den vier Resonanzen der 1-Adamantylgruppe das Signal der $Si(CH_3)_3$ -Kohlenstoffatome bei 1,85 ppm auf (Tab. III). Das Massenspektrum von **11** zeigt das Molekülion bei m/z 406 und als Basispeak das 1-Adamantylkation bei m/z 135. Durch alkalische Hydrolyse von **11** wurde Di-1-adamantylphosphinsäure **12** erhalten, eine Verbindung, die weder durch saure noch durch alkalische Hydrolyse des Säurechlorids **1** zugänglich ist [11]. Der $\delta(P)$ -Wert von **12** liegt mit 57,02 ppm im für $\lambda^4P(V)$ -Verbindungen zu erwartenden Bereich [29]. ^{13}C -NMR-spektroskopisch lassen sich die vier inäquivalenten

Kohlenstoffatome der 1-Adamantylgruppen eindeutig nachweisen, Kopplungen bis $^3J(PC)$ werden aufgelöst. Das EI-Massenspektrum von **12** ist arm an Signalen, signifikant sind der Molpeak bei m/z 334 und der Basispeak bei m/z 135 ($[C_{10}H_{15}]^+$).

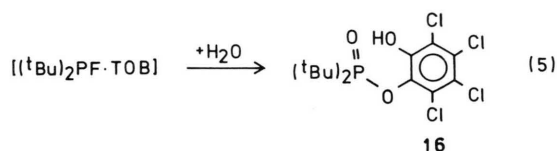
Durch Umsetzung des Lithiumsalzes der Di-1-adamantylphosphinigen Säure, das aus **6** und n -BuLi zugänglich ist, mit Trimethylchlorsilan unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wurde Di-1-adamantylphosphinigsäuretrimethylsilylester **13** als farbloser Feststoff in befriedigender Ausbeute erhalten. Für den $\delta(P)$ -Wert von **13** ist, im Vergleich zu dem der analogen t -Butylverbindung, eine nur geringe Hochfeldverschiebung zu konstatieren (Tab. IV). Das 1H -NMR-Spektrum von **13** zeigt neben den Resonanzen der 1-Adamantylgruppenprotonen die der Trimethylsilyloxygruppe bei 0,17 ppm. Im Massenspektrum von **13** sind das Molekülion bei m/z 390, das 1-Adamantylkation bei m/z 135 als Basispeak und das Trimethylsilylkation bei m/z 73 als signifikanteste Signale zu beobachten. Erfolglos blieb der Versuch, **6** in der tautomeren Form als Di-1-adamantylphosphinigsäure $(1-Ad)_2POH$ an ein $Mo(CO)_5$ -Fragment zu koordinieren (Schema 2). Für sterisch weniger aufwendig substituierte sekundäre Phosphinoxide ist die Synthese derartiger Komplexe beschrieben worden [41, 42].



Schema 2. Synthesen Di-1-adamantyl-substituierter Phosphorverbindungen ausgehend von Di-1-adamantylphosphinoxid **6**.

Mit Erfolg ließ sich dagegen **6** als Ausgangsverbindung zur Synthese von Di-1-adamantylchlorphosphin **5** nutzen. So führte die Umsetzung von **6** mit Phosphortrichlorid bei Raumtemperatur in allerdings nur geringer Ausbeute zur Bildung dieser Verbindung (Schema 2). Di-1-adamantylchlorphosphin **5** ist ein farbloser, bei 148–150 °C schmelzender Feststoff. Sein $\delta(\text{P})$ -Wert entspricht mit 140,93 ppm nahezu dem von A. M. Pinchuk *et al.* für diese Verbindung ermittelten ([43]: 139,47 ppm). Er ist gegenüber dem von $(^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ nur geringfügig zu hohem Feld verschoben (Tab. IV). Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist die zu erwartenden vier Signale auf (Tab. III); es sind Kopplungen bis $^3J(\text{PC})$ zu beobachten. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 336 und als Basispeak das 1-Adamantylkation bei m/z 135.

Die Umsetzung von **6** mit Tetrachlor-ortho-benzochinon (TOB) in siedendem 1,2-Dichlorethan führte zur Bildung des ortho-Hydroxy-tetrachlorphenylesters der Di-1-adamantylphosphinsäure (Schema 2). Die Bildung eines Intermediats mit pentakoordiniertem Phosphoratom konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu keiner Zeit beobachtet werden. Das $^t\text{Butyl}$ analogon dieser Verbindung wurde durch Hydrolyse des TOB-Adduktes an Di- $^t\text{butyl}$ fluorophosphin [44] erhalten (Gl. (5)).



Beide Verbindungen ($\text{R} = 1\text{-Ad}$: **15**, $\text{R} = ^t\text{Bu}$: **16**) sind farblose Feststoffe, die in Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gut löslich sind. Die $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen **15** und **16** differieren um 11,5 ppm, wobei das Signal der 1-Adamantylverbindung **15** bei höherem Feld liegt (Tab. IV). Neben den Signalen der Protonen der Alkylgruppen lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanzen der OH-Protonen beobachten. Deren starke Tieffeldverschiebung (**15**: 11,19; **16**: 11,76) wird zweifellos durch den starken Elektronenzug der an den Phenylring gebundenen vier Chloratome und möglicherweise auch durch inter- oder intramolekulare Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen bedingt [45]. In den Massenspektren beider Verbindungen lassen sich neben den Molekülionen (**15**: m/z 562; **16**: m/z 406) zahlreiche chlor-

haltige Fragmente beobachten. Die Basispeaks werden im Fall von **15** durch $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, in dem von **16** durch $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ hervorgerufen.

Experimenteller Teil

Die Arbeitsbedingungen entsprachen den in [46] angegebenen. Die verwendeten Chemikalien waren im Handel erhältlich bzw. am Institut vorhanden. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt: 1-AdP(O) Cl_2 [47], $^t\text{BuP}(\text{O})\text{Cl}_2$ [19], $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$ [48], $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ [49], $(^t\text{Bu})_2\text{PF} \cdot \text{TOB}$ [44].

Mit i. V. ist nachstehend ein Druck von 0,1 mm Hg bezeichnet.

Sämtliche NMR-Spektren wurden in CDCl_3 als Lösungsmittel aufgenommen. Die ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren waren durchwegs protonenentkoppelt.

Di-1-adamantylphosphinsäurechlorid (**1**)

Ein Gemisch von 200 g (1,47 mol) Adamantan, 210 g (1,57 mol) Aluminiumtrichlorid und 650 ml Phosphortrichlorid wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde überschüssiges PCl_3 abdestilliert, bis ein zäher Brei zurückblieb. Dieser wurde in 1,5 l Chloroform suspendiert, die Suspension auf 0 °C abgekühlt und vorsichtig mit 1 l Eiswasser zersetzt. Dann wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffs wurde das Lösungsmittel i. V. (10 mm Hg) abdestilliert und der verbliebene farblose Feststoff i. V. getrocknet. Ausbeute: 223,6 g (86,2%); Fp.: 196 °C (197–199 °C [11]). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer bei 70 °C gesättigten Lösung von **1** in Toluol auf –18 °C nach 3 d erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClOP}$ (352,88)

^1H -NMR (CDCl_3): 1,74–2,15 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 352 (3) $[\text{M}]^+$, 318 (1) $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^+$, 183 (<1) $[\text{M}-\text{Cl}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}]^+$, 135 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$.

Kristallstrukturanalyse von (1-Ad) $_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (**1**)

Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClOP}$, $M = 352,9$, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 673,0(2)$, $b = 1214,5(4)$, $c = 1226,3(4)$ pm, $\alpha = 65,35(2)$, $\beta = 75,68(3)$, $\gamma = 85,43(3)^\circ$, $U = 0,8824 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1,328 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}-\text{K}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 0,31 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 380$, $T = -100^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma ca. $0,6 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}$ wurde auf einem

Glasfaden mit Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R 3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\theta_{\max}$ 50° wurden 3396 Intensitäten gemessen, von denen 3107 unabhängig (R_{int} 0,016) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem „SHELXL-92“ wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das endgültige $wR(F^2)$ war 0,148, mit konventionellem $R(F)$ 0,049. 208 Parameter; $S = 1,2$; max. $\Delta/\sigma < 0,001$; max. $\Delta\rho = 1,0 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. V angegeben.

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **1**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	602,5(11)	2814,3(6)	3039,2(7)	28,6(2)
Cl	216,4(13)	4648,5(7)	2268,0(7)	43,4(3)
O	–1420(2)	2153(2)	3421(2)	26,8(4)
C(1)	2305(4)	2567(2)	1729(2)	24,1(6)
C(2)	4370(5)	3260(3)	1151(3)	33,0(6)
C(3)	2699(4)	1187(2)	2178(2)	27,7(6)
C(4)	3866(4)	912(2)	1072(3)	30,8(6)
C(5)	5537(5)	2968(3)	55(3)	36,3(7)
C(6)	4270(5)	3344(3)	–924(3)	37,5(7)
C(7)	2228(5)	2644(3)	–355(3)	32,6(6)
C(8)	1035(4)	2929(3)	735(3)	31,7(6)
C(9)	5911(4)	1604(3)	507(3)	36,8(7)
C(10)	2585(5)	1278(3)	109(3)	32,4(6)
C(1')	1660(4)	2613(2)	4356(2)	23,0(5)
C(2')	1844(5)	1241(2)	5124(2)	31,5(6)
C(3')	4573(4)	1694(3)	5959(3)	34,0(7)
C(4')	2495(5)	1050(2)	6307(2)	34,4(7)
C(5')	718(4)	2925(3)	6340(3)	33,1(7)
C(6')	2770(4)	3568(3)	5988(3)	32,5(6)
C(7')	4375(4)	3059(3)	5214(2)	29,4(6)
C(8')	45(4)	3118(3)	5165(3)	31,7(6)
C(9')	897(5)	1558(3)	7088(3)	37,3(7)
C(10')	3747(4)	3256(2)	4021(2)	27,7(6)

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 400644 angefordert werden.

Di-1-adamantylphosphinsäurefluorid (**2**)

Eine Mischung von 3,53 g (10 mmol) **1**, gelöst in 40 ml Toluol und 3,8 g (21,3 mmol) SbF_3 wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann ließ man absitzen, trennte die überstehende klare Lösung mit einer Spritze ab und entfernte von dieser das Lösungsmittel i. V. Der verbliebene farblose Feststoff (**2**) wurde zweimal aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2,72 g (80,8%); Fp.: 141 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{FOP}$ (336,43)

Ber. C 71,40 H 8,99 P 9,21%,

Gef. C 71,83 H 9,73 P 9,42%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,75–2,06 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 336 (6) $[\text{M}]^+$, 201 (9) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 185 (4) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{15}-\text{O}]^+$, 135 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$.

Di-1-adamantylthiophosphinsäurechlorid (**3**)

Ein Gemisch von 10,6 g (30 mmol) **1** und 15 g (33,7 mmol) P_4S_{10} in 130 ml Xylol wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf R.T. abgekühlt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, die Lösung viermal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Na_2SO_4 wurde aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt, wobei **3** als farbloser Feststoff zurückblieb. Dieser wurde durch Umkristallisieren aus 2-Butanon/ CHCl_3 (1:1) gereinigt. Ausbeute: 7,4 g (66,8%); Fp.: 226 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClPS}$ (368,95)

Ber. C 65,11 H 8,20 S 8,69%,

Gef. C 65,25 H 8,31 S 8,52%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,71–2,20 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 368 (5) $[\text{M}]^+$, 333 (<1) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 202 (1) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{SCl}]^+$, 135 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$.

Di-1-adamantylthiophosphinsäurefluorid (**4**)

Ein Gemisch von 1,84 g (5 mmol) **3** und 7 g (53,1 mmol) AsF_3 in 10 ml Toluol wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden weitere 10 ml Toluol zugesetzt, das Reaktionsgemisch filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb, der durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 gereinigt wurde. Ausbeute: 1,26 g (71,6%); Fp.: 207 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{FPS}$ (352,50)

Ber. C 68,15 H 8,58 S 9,10%,

Gef. C 66,99 H 8,54 S 9,28%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,71–2,18 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], – MS (70 eV): m/z (%) = 352 (7) $[\text{M}]^+$, 135 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$.

Versuch der Darstellung von Di-1-adamantylchlorphosphin (5) durch Entschwefelung von 3 mit Triphenylphosphin

Ein Gemisch von 3,68 g (10 mmol) **3** und 2,70 g (10,3 mmol) Triphenylphosphin in 80 ml Xylol wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt. $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch ließen sich danach lediglich die Edukte beobachten, worauf das Lösungsmittel i. V. entfernt wurde und das Gemisch aus **3** und Ph_3P 4 h auf 200 °C erhitzt wurde. Auch danach ließ sich $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch keine Bildung von **5** oder $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$ nachweisen, so daß der Versuch abgebrochen wurde.

Di-1-adamantylphosphinoxid (6)

a) Zu 20 ml einer 1,5 M Lösung von $^t\text{Butyllithium}$ in Pentan (entsprechend 30 mmol $^t\text{BuLi}$) wurde bei –10 °C eine Lösung von 3,0 g (8,5 mmol) **1** in 60 ml Toluol innerhalb von 1 h zugetropt. Anschließend ließ man auf R.T. erwärmen und rührte 5 d. Danach wurden 100 ml H_2O zugesetzt, 1 h gerührt, die organische Phase abgetrennt, von dieser das Lösungsmittel i. V. entfernt und der verbliebene farblose Feststoff i. V. getrocknet. Dieser wurde $^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch als Di-1-adamantylphosphinoxid **6** identifiziert. Ausbeute an **6**: 1,94 g (71,6%); Fp.: 246 °C ([5]: 251 °C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{OP}$ (318,44)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,51–1,93 [m, 30 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 5,56 [d, 1 H, $\text{P}(\text{:O})\text{H}$], $^1\text{J}(\text{PH})$ 426,80 Hz].

b) Ein Gemisch von 3,53 g (10 mmol) **1** und 0,23 g (10 mmol) Natrium in 130 ml Toluol wurde 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch noch **1** beobachtet wurde, wurden weitere 0,3 g (13 mmol) Natrium zugesetzt und weitere 10 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden dem Reaktionsgemisch 300 ml 0,1 M Salzsäure unter Eiskühlung zugesetzt, das Gemisch 1 h bei R.T. gerührt, die Phasen getrennt und von der organischen Phase das Lösungsmittel i. V. entfernt. Der verbliebene farblose Feststoff (**6**) wurde i. V. getrocknet. Ausbeute: 2,17 g (68,1%); Fp.: 243 °C. Die $^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Daten entsprechen den oben für **6** angegebenen.

1-Adamantyl- t butylphosphinoxid (7)

Zu einer Lösung von 12,75 g (50,4 mmol) 1-Adamantylphosphonsäuredichlorid in 100 ml Toluol wurden bei –10 °C innerhalb von 1 h 78 ml einer 1,5 M Lösung von $^t\text{Butyllithium}$ in Pentan (entsprechend 0,12 mol $^t\text{BuLi}$) getropft. Man ließ auf R.T. erwärmen, rührte 1 d, setzte danach 200 ml H_2O hinzu und rührte das Gemisch 1 h. Dann wurden die Phasen getrennt, von der organischen Phase das Lösungsmittel i. V. entfernt und der zurückgebliebene farblose Feststoff (**7**) zweimal aus n -Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 8,13 g (67,1%); Fp.: 102 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{OP}$ (240,32)

Ber. C 69,97 H 10,48%,

Gef. C 70,33 H 10,31%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,23 [d, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3\text{J}(\text{PH})$ 14,83], 1,74–1,97 [m, 15 H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$], 5,82 [d, 1 H, $\text{P}(\text{:O})\text{H}$], $^1\text{J}(\text{PH})$ 425,83]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 63,55 [s]. – MS (70 eV): m/z (%) = 240 (6) $[\text{M}]^+$, 184 (3) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 135 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 57 (8) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

Di- t butylphosphinoxid (8)

Die Umsetzung wurde analog der obigen durchgeführt. Ansatz: 19,25 g (0,11 mol) $^t\text{Butylphosphonsäuredichlorid}$ in 100 ml Toluol, 150 ml einer 1,5 M Lösung von $^t\text{Butyllithium}$ in Pentan (entsprechend 0,23 mol $^t\text{BuLi}$). Di- t butylphosphinoxid **8** wurde durch Umkristallisieren aus n -Hexan gereinigt und anhand seines Schmelzpunktes sowie $^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert. Ausbeute an **8**: 9,6 g (53,8%); Fp.: 65 °C ([33]: 65–67 °C).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{OP}$ (162,21)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,09 [d, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3\text{J}(\text{PH})$ 14,97], 5,88 [d, 1 H, $\text{P}(\text{:O})\text{H}$], $^1\text{J}(\text{PH})$ 427,16].

Di-1-adamantyl-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-phosphinoxid (9)

Zu einer Lösung von 1,45 g (4,6 mmol) **6** in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei R.T. 0,7 g (4,7 mmol) Chloral in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 10 min zugetropt und das Gemisch 5 d bei R.T. gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Et_2O gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute an **9**: 1,64 g (76,5%); Fp.: 172–174 °C (Zers.).

***C*₂₂H₃₂Cl₃O₂P (465,83)**

Ber. C 56,73 H 6,92%,

Gef. C 54,63 H 6,94%.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,78–2,14 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 4,78 [s, 1 H, CH(OH)(CCl₃)], 5,30 [s, 1 H, CH(OH)CCl₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 352 (<1) [M–HOC(H)CCl₃]⁺, 318 (13) [M–Cl₃CC(:O)H]⁺, 146 (4) [Cl₃CC(:O)H]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 82 (3) [CCl₂]⁺.

Di-*t*-butyl-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-phosphinoxid (10)

Die Umsetzung wurde analog der obigen durchgeführt. Ansatz: 1,0 g (8,8 mmol) **8** in 10 ml CH₂Cl₂, 1,3 g (8,8 mmol) Chloral in 10 ml CH₂Cl₂. Reaktionsdauer: 3 d. Ausbeute an **10**: 2,26 g (83,0%); Fp.: 154 °C (Zers.).

***C*₁₀H₂₀Cl₃O₂P (309,60)**

Ber. C 38,80 H 6,51%,

Gef. C 38,49 H 6,41%.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,27 [d, 18 H, C(CH₃)₃, ³J(PH) 14,97], 4,79 [s, 1 H, CH(OH)CCl₃], 5,30 [s, 1 H, CH(OH)CCl₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 252 (<1) [M–C₄H₈]⁺, 218 (<1) [M–C₄H₇Cl]⁺, 197 (<1) [M–HOC(H)CCl₂+H]⁺, 162 (17) [M–Cl₃CC(:O)H]⁺, 146 (1) [Cl₃CC(:O)H]⁺, 106 (42) [M–Cl₃CC(:O)H–C₄H₈]⁺, 82 (17) [CCl₂]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺.

Darstellung von Di-1-adamantylphosphinsäure-trimethylsilylester (11)

Unter einer Atmosphäre trockener Luft wurden zu einer Lösung von 1,59 g (5,0 mmol) **6** in 10 ml Xylol bei R.T. 10 ml Me₂NSiMe₃ gegeben und das Gemisch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. entfernt und der verbliebene farblose Feststoff i. V. getrocknet und danach aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute an **11**: 1,84 g (90,6%); Fp.: >240 °C.

***C*₂₃H₃₉O₂PSi (406,62)**

Ber. C 67,94 H 9,67%,

Gef. C 67,01 H 8,88%.

¹H-NMR (CDCl₃): 0,27 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1,69–2,01 [m, 30 H, C₁₀H₁₅]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 406 (5) [M]⁺, 334 (4) [M–Si(CH₃)₃+H]⁺, 318 (12) [M–OSi(CH₃)₃+H]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 43 (14) [SiCH₃]⁺.

Darstellung von Di-1-adamantylphosphinsäure (12)

Ein Gemisch von 1,5 g (3,7 mmol) **11** in 20 ml Toluol und 20 ml 1 M Natronlauge wurde 14 h bei 40 °C intensiv gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, von der organischen Phase das Lösungsmittel i. V. entfernt und der verbliebene farblose Feststoff aus Essigsäure/Aceton (1:1) umkristallisiert. Ausbeute an **12**: 0,86 g (69,5%); Fp.: >300 °C.

***C*₂₀H₃₁O₂P (334,44)**

Ber. C 71,83 H 9,34%,

Gef. C 71,29 H 9,90%.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,67–1,98 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 7,31 [s, 1 H, P(:O)OH]. – ³¹P-NMR (CDCl₃): 57,02 [s]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 334 (26) [M]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

Versuch der Darstellung von Di-1-adamantylphosphinsäure (12) durch saure Hydrolyse von 1

Ein Gemisch von 1,83 g (5,2 mmol) **1** in 30 ml 1,2-Dichlorethan, 20 ml Ethanol und 20 ml konz. Salzsäure wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Der Versuch wurde abgebrochen, nachdem ³¹P-NMR-spektroskopisch ausschließlich das Eduktsignal **1** beobachtet wurde.

Darstellung von Di-1-adamantylphosphinsäure-trimethylsilylester (13)

Zu einer Lösung von 3,18 g (10 mmol) **6** in 100 ml Toluol werden bei R.T. 20 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (entsprechend 32 mmol *n*-BuLi) gegeben und das Gemisch 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde auf –10 °C gekühlt und innerhalb von 10 min 4 g (36,8 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Toluol zugegeben. Man ließ auf R.T. erwärmen, rührte 2 h, filtrierte ausgefallenes Lithiumchlorid ab und entfernte vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. Der verbliebene farblose Feststoff wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute an **13**: 2,41 g (61,7%); Fp.: 184 °C.

***C*₂₃H₃₉OPSi (390,62)**

Ber. C 70,72 H 10,06%,

Gef. C 69,82 H 9,42%.

¹H-NMR (CDCl₃): 0,17 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1,70–2,00 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 390 (17) [M]⁺, 375 (3) [M–CH₃]⁺, 347 (2) [M–SiCH₃]⁺, 256 (4) [M–C₁₀H₁₅+H]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 73 (11) [Si(CH₃)₃]⁺.

Versuch der Darstellung von (Di-1-adamantylphosphinigsäure)-pentacarbonylmolybdän(0) (14)

Ein Gemisch von 1,59 g (5 mmol) **6** und 1,43 g (5,4 mmol) Mo(CO)₆ in 30 ml Xylol wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Da weder die Abspaltung von Kohlenmonoxid noch im ³¹P-NMR-Spektrum ein anderes Signal als das von **6** beobachtet werden konnte, wurde der Versuch abgebrochen.

Di-1-adamantylchlorphosphin (5)

Bei 0 °C wurden zu 40 ml Phosphortrichlorid 1,09 g (3,4 mmol) Di-1-adamantylphosphinoxid **6** gegeben, das Gemisch auf R.T. erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man absitzen und entfernte die überstehende Lösung mit einer Spritze. Von dieser Lösung wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt und der verbliebene gelbweiße Feststoff aus PCl₃/Hexan (1:1) umkristallisiert, wobei man 0,32 g (27,9%) **5** als farblosen Feststoff erhielt; Fp.: 148–150 °C.

*C*₂₀*H*₃₀*ClP* (336,88)

Ber. 336,1774

Gef. 336,1773 (MS).

¹H-NMR (CDCl₃): 1,66–2,11 [m, 30 H, C₁₀H₁₅]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 336 (3) [M]⁺, 301 (<1) [M–Cl]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

*Bildung von Di-1-adamantylphosphinsäure-*o*-hydroxy-tetrachlorphenylester (15)*

Ein Gemisch von 1,06 g (3,3 mmol) **6** und 0,82 g (3,3 mmol) TOB in 70 ml 1,2-Dichlorethan wurde 7 h unter Rückfluß erhitzt, auf R.T. abgekühlt und filtriert. Anschließend wurde das Filtrat i. V. auf etwa 20 ml eingeeengt und der nach 1 d bei –20 °C ausgefallene Feststoff abfiltriert, i. V. getrocknet und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausbeute an **15**: 0,76 g (40,8%); Fp.: 198 °C (Zers.). Trotz weiterer

Umkristallisationsversuche aus THF, Toluol und CH₃CN konnte **15**, obwohl ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch einheitlich, nicht analysenrein erhalten werden.

*C*₂₆*H*₃₁*Cl*₄*O*₃*P* (564,32)

¹H-NMR (CDCl₃): 1,74–2,13 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 11,19 [s, 1 H, OH]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 562 (18) [M]⁺, 527 (9) [M–Cl]⁺, 428 (<1) [M–C₁₀H₁₅+H]⁺, 319 (6) [M–C₆Cl₄O₂+H]⁺, 246 (9) [C₆Cl₄O₂]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

*Darstellung von Di-^tbutylphosphinsäure-*o*-hydroxy-tetrachlorphenylester (16)*

Zu einer Lösung von 1,6 g (3,9 mmol) Di-^tbutyl-(tetrachlorcatechyl)fluorophosphoran in 60 ml CH₂Cl₂ wurde bei R.T. 1 ml Wasser gegeben und das Gemisch 3 d bei R.T. gerührt. Anschließend ließ man das Lösungsmittel bei Atmosphärendruck langsam verdampfen, wobei sich nach 4 d farblose Kristalle von **16** abschieden. Nach 5 d wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und i. V. getrocknet. Ausbeute an **16**: 1,13 g (71,0%); Fp.: 107–110 °C.

*C*₁₄*H*₁₉*Cl*₄*O*₃*P* (408,09)

Ber. C 41,21 H 4,69 Cl 34,75%,

Gef. C 41,27 H 4,65 Cl 34,96%.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,36 [d, 18 H, C(CH₃)₃], ³J(PH) 15,67, 11,76 [s, 1 H, OH]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 406 (32) [M]⁺, 350 (19) [M–C₄H₈]⁺, 292 (11) [M–C₄H₉]⁺, 247 (<1) [C₆Cl₄O₂+H]⁺, 161 (11) [M–C₆Cl₄O₂–H]⁺, 105 [M–C₆Cl₄O₂–C₄H₈]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺.

Wir danken den Firmen BASF AG, BAYER AG, CHEMETALL AG, DEGUSSA AG und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der chemischen Industrie für eine Beihilfe.

- [1] J.-V. Weiß, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 43.
- [2] J.-V. Weiß, R. Schmutzler, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112**, 1464 (1979).
- [3] R. Bartsch, J.-V. Weiß, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **537**, 53 (1986).
- [4] J. R. Goerlich, J.-V. Weiß, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **66**, 223 (1992).
- [5] J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **81**, 141 (1993).
- [6] J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Polyhedron* **12**, 2279 (1993).
- [7] J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 173 (1994).
- [8] M. Hackett, G. M. Whitesides, *Organometallics* **6**, 403 (1987).
- [9] H. Duddeck, M. H. A. Elgamal, A. G. Hanna, M. Kaiser, *Tetrahedron* **41**, 3763 (1985).
- [10] A. G. Yurchenko, T. V. Fedorenko, M. I. Titova, R. I. Yurchenko, O. M. Voitsekhovskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **59**, 2212 (1989).
- [11] B. I. No, Yu. L. Zotov, V. N. Karev, *Zh. Obshch. Khim.* **60**, 1795 (1990).
- [12] R. S. Edmundson, *Dictionary of Organophosphorus Compounds*; Chapman and Hall, London, New York (1988).
- [13] J.-E. Dubois, P. Bauer, G. Molle, J. Daza, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **284C**, 145 (1977).
- [14] G. Molle, P. Bauer, J.-E. Dubois, *J. Org. Chem.* **47**, 4120 (1982).
- [15] G. Molle, P. Bauer, J.-E. Dubois, *J. Org. Chem.* **48**, 2975 (1983).
- [16] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **8**, 2664 (1989).
- [17] T. Wu, H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **55**, 5045 (1990).
- [18] J. P. Clay, *J. Org. Chem.* **16**, 892 (1951).
- [19] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437.
- [20] G. A. Olah, O. Farooq, Q. Wang, A. Wu, *J. Org. Chem.* **55**, 1124 (1990).
- [21] M. Hanack, in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Hrsg. M. Regitz, Bd. E 19c; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1990).
- [22] G. A. Olah, *Topics in Current Chemistry* **80**, 19 (1979).
- [23] T. Laube, *Angew. Chem.* **98**, 368 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 349 (1986).
- [24] J.-V. Weiß, unveröffentlichte Arbeiten.
- [25] M. Fild, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2359.
- [26] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **92**, 405 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 399 (1980).
- [27] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, S. 56 ff.; VCH, Weinheim (1987).
- [28] F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, 1.
- [29] J. R. van Wazer, J. H. Letcher, in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Hrsg. M. Grayson, E. J. Griffith, Bd. 5, S. 169 ff.; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1967).
- [30] M. Gouygou, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Synthesis* **1987**, 508.
- [31] G. M. Kosolapoff, A. D. Brown Jr., *J. Chem. Soc.* **1967**, 1789.
- [32] P. C. Crofts, D. M. Parker, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 332.
- [33] A. P. Stewart, S. Trippett, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 1263.
- [34] O. Dahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1978**, 947.
- [35] V. I. Dmitriev, B. V. Timokhin, *Zh. Obshch. Khim.* **48**, 1533 (1978).
- [36] J. R. Goerlich, I. Neda, M. Well, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1161 (1993).
- [37] H. J. Kleiner, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 751.
- [38] E. Beriger, K. Rüfenacht, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 13, S. 224 ff.; Verlag Chemie, Weinheim, New York (1977).
- [39] W. Kuchen, H. Steinberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 266 (1975).
- [40] V. L. Foss, V. A. Solodenko, Yu. A. Veits, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **49**, 1724 (1979).
- [41] C. S. Kraihanzel, C. M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3572 (1972).
- [42] E. Lindner, B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3266 (1977).
- [43] A. M. Pinchuk, persönliche Mitteilung an J. R. Goerlich (1993).
- [44] J. R. Goerlich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [45] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 91 f.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1983).
- [46] J. R. Goerlich, A. Fischer, P. G. Jones, V. Plack, *Z. Naturforsch.* **48b**, 341 (1993).
- [47] H. Stetter, W. D. Last, *Chem. Ber.* **102**, 3364 (1969).
- [48] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., S. 334; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1986).
- [49] O. Mjörne, *Svensk. Kem. Tidskr.* **62**, 120 (1950).