O-Silylierte Phosphinoketenacetale $RR'PCH_2CH=C(OSiMe_3)OR''$.

Darstellung und Hydrolyse zu Phosphinoestern

O-Silylated Phosphinoketenacetals $RR'PCH_2CH=C(OSiMe_3)OR''$.

Preparation and Hydrolysis to Phosphinoesters

Werner Wolfsberger*, Wolfgang Burkart, Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Z. Naturforsch. **50b**, 937–947 (1995); eingegangen am 19. Dezember 1994

O-Silylated Phosphinoketenacetals, Phosphinoesters, Deuteration Experiments,
NMR Spectra

Trimethylsilyl phosphines $Ph(R)PSiMe_3$ ($R = Me, Et, Pr, Bu, iBu$, and C_5H_{11}) react with acrylic esters $CH_2=C(R')CO_2Me$ ($R' = H, Me$) to give the O-silylated phosphinoketenacetals $Ph(R)PCH_2C(R')=C(OSiMe_3)OMe$ **1–6**, **15** and **16**. By contrast, the reactions of the sterically demanding silyl phosphines R_2PSiMe_3 ($R = iPr, tBu$) with $CH_2=CHCO_2R'$ ($R' = Me, Et$) result in the formation of mixtures of the corresponding phosphinoketenacetals **7–10** and the 1,2-addition products $R_2PCH_2CH(SiMe_3)CO_2R'$ **11–14**. The ratio of the two isomers depends on the solvent and on the reaction temperature. β -Substituted acrylic acid esters such as methyl *trans*-crotonate or methyl *trans*-cinnamate react only very slowly (yielding a mixture of compounds) or do not react at all. NMR spectra and NOE measurements reveal that only the *Z*-isomer of the O-silylated phosphinoketenacetals is formed. On the basis of these results a plausible reaction mechanism is proposed. The phosphinoketenacetals react with H_2O to afford the phosphinoesters $R(R')PCH_2CH_2CO_2R''$ **17–22**, and with D_2O to give the deuterated species $R(R')PCH_2CHDCO_2Me$ **23** and **24**.

Einleitung

Die Hydrophosphinierung von Acrylsäureestern mit sekundären Phosphanen $R(R')PH$ ist eine recht allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von γ -Phosphinopropionsäureestern $R(R')PCH_2CH_2CO_2R''$, die nur im Falle sterisch anspruchsvoller sekundärer Phosphane problematisch ist [1]. Dies ist insofern unbefriedigend, als Phosphinocarbonsäuren und deren Ester in ihrer Eigenschaft als hemilabile Phosphanliganden eine nicht unbedeutende Rolle in der homogenen Katalyse spielen [2].

Bei früheren Untersuchungen konnten wir zeigen [3], daß Verbindungen des Typs $R(R')PCH_2CH(SiMe_3)CN$ in einfacher Weise und in hohen Ausbeuten durch 1,2-Addition von Silylphosphanen $R(R')PSiMe_3$ an Acrylnitril erhältlich sind. Mit Acrylsäureestern sollte eine ähnliche

Reaktion erfolgen. Aufgrund der ausgeprägten Sauerstoffaffinität des Siliciums [4] dürfte hier jedoch eine 1,4-Addition unter Bildung von O-silylierten Ketenacetalen

$R(R')PCH_2CH=C(OSiMe_3)OMe$ begünstigt sein, aus denen wiederum durch Umsetzung mit $H_2O/MeOH$ die gewünschten Phosphinopropionsäureester entstehen sollten.

Trotz der Bedeutung der O,O-Silylalkylketenacetale in der organischen Synthese [5] sind phosphinosubstituierte Silylalkylketenacetale praktisch unbekannt. Lediglich Kellner und Schmid beschreiben die Darstellung von $Ph_2PCH=C(OSiMe_3)OMe$ durch Deprotonierung von $Ph_2PCH_2CO_2Me$ mit NEt_3 und anschließende Silylierung mit Trifluormethylsulfonsäuretrimethylsylester (Gl. (1)).

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit, nämlich die Darstellung von Phosphinopropionsäureestern aus noch zu synthetisierenden O-silylierten Phosphinoketenacetalen, ist sinngemäß die Umkehrung der Gl. (1).

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Wolfsberger oder Prof. Dr. H. Werner.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von Silylphosphanen mit Acrylsäureestern und anderen Michael-Systemen

Die Silylphosphane Ph(R)PSiMe_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu, } i\text{Bu}$ oder C_5H_{11}) reagieren mit Acrylsäuremethylester bereits bei Raumtemperatur spontan und exotherm unter Bildung der Phosphinoketenacetale **1–6**. Demgegenüber führt die Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ oder $t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{Me}$ oder Et) zu einem durch Destillation nicht trennbaren Zweikomponentengemisch, bestehend aus dem Phosphinoketenacetal (**7–10**) und dem racemischen 1,2-Additionsprodukt (**11–14**). Führt man die Umsetzung in einem Solvens durch, so ist in Benzol oder Ether keine, in THF aber eine Änderung der Produktverteilung zugunsten der Phosphinoketenacetale **7–10** festzustellen. Letzteres kann auch durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur erreicht werden, was aber mit einer erheblichen Zunahme der Reaktionsdauer verbunden ist. So gelingt es, durch langsames Auftauen einer Lösung von $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$

und $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}'$ in THF innerhalb von 12 h von -78°C auf 0°C ausschließlich **7** oder **8** zu erhalten. Unter diesen Bedingungen ist die Bildung der silylierten Phosphinocarbonsäureester **13** und **14** aber noch immer nicht zu unterbinden, und sie liegen neben den Verbindungen **9** und **10** in einem Anteil von etwa 30% vor.

Weitaus größeren Einschränkungen unterliegt die in Gl. (2) formulierte Reaktion durch die Michael-Komponente. Versuche mit verschiedenen Acrylsäure-Derivaten $\text{CH}_2=\text{C(R')CO}_2\text{R''}$ zeigten, daß im allgemeinen nur die an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung unsubstituierten Vertreter mit Silylphosphanen eine Reaktion eingehen. So lassen sich Silylphosphane nicht an *trans*-Crotonsäuremethylester oder *trans*-Zimtsäuremethylester addieren. Dies gilt teilweise auch für Methacrylsäuremethylester, der nur mit sterisch unbelasteten Silylphosphanen im gewünschten Sinne reagiert (Gl. (4)).

Bemerkenswert ist, daß die Verbindungen **1–8** sowie **15** und **16** jeweils nur als eines der beiden möglichen *E/Z*-Isomeren anfallen. **1** und **15** wurden daraufhin mittels NOE-Experimenten

1 – 6

	R		R
1	Me	4	Bu
2	Et	5	<i>i</i> Bu
3	Pr	6	C_5H_{11}

7 – 10

11 – 14

	R	R'	
7	<i>i</i> Pr	Me	11
8	<i>i</i> Pr	Et	12
9	<i>t</i> Bu	Me	13
10	<i>t</i> Bu	Et	14

untersucht, die eindeutig belegten, daß die Ph(Me)PCH_2 - und die Me_3SiO -Gruppe *cis*-ständig sind, d.h. diese Verbindungen als *Z*-Isomere vorliegen. Diese Ergebnisse lassen folgenden Reaktionsmechanismus plausibel erscheinen (Schema 1).

Analog zur Reaktion von tertiären Phosphanen mit aktivierten Olefinen [7] erfolgt im ersten reversiblen Schritt der nukleophile Angriff der Phosphangruppe am terminalen Kohlenstoffatom der C=C-Doppelbindung unter Bildung eines zwitterionischen Phosphonium-enolats. Im zweiten Schritt wird dann die Silylgruppe von Phosphor- auf das Enolat-Sauerstoffatom übertragen, und es entsteht das Phosphinoketenacetal.

Diese Vorstellungen stehen auch mit der Tatsache in Einklang, daß die gemäß Gl. (5) aus $\text{Ph(Me)PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ gebildete Verbindung **15** als *E/Z*-Isomerengemisch vorliegt.

Reaktion von O-silylierten Ketenacetalen mit Wasser

Rührt man die Verbindungen **15** und **16** bei Raumtemperatur einen Tag mit Wasser in Methanol als Solvens, so erhält man unter Abspaltung der Siloxygruppe als Hexamethyldisiloxan prak-

tisch quantitativ die neuen Phosphinocarbonsäureester **17** und **18**. Analog wurden aus **1–3** und **5** die bereits von uns publizierten [1], durch Hydrophosphinierung erhaltenen Phosphinocarbonsäureester **19–22** synthetisiert (Gl. (6)).

Alle in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen wurden, soweit als möglich, elementaranalytisch, in der Hauptsache aber NMR-spektroskopisch identifiziert (siehe Experimenteller Teil). Die von uns getroffenen Zuordnungen, die zunächst auf dem Vergleich mit den spektroskopischen Daten einer Vielzahl ähnlicher Verbindungen beruhten, im Falle der ^{13}C -NMR-Spektren aber auch durch $^{13}\text{C}[\text{DEPT}]$ -NMR-Messungen erhärtet wurden, konnten durch Daten der beiden deuterierten Verbindungen **23** und **24** zusätzlich abgesichert werden. **23** und **24** sind in einer zur Gl. (6) analogen Reaktion durch Umsetzung von **1** oder **7** mit D_2O zugänglich (Gl. (7)).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer nachgereinigten Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Glasgeräte waren dementsprechend vorbehandelt. Die Darstellung von $\text{R(R')PSi}(\text{CH}_3)_3$ [8] und $\text{Ph(Me)CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ [1] erfolgte

17 - 22

	R	R'	R''
17	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	Me
18	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	Et
19	Me	Ph	Me
20	Et	Ph	Me
21	Pr	Ph	Me
22	Bu	Ph	Me

23, 24

	R	R'
23	Ph	Me
24	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr

nach Literaturvorschriften. Die übrigen Edukte waren Handelsprodukte (Fluka, Aldrich, Merck). – IR: Perkin-Elmer 1420; NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200, Bruker AMX 400; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz; Standard: TMS intern für ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren, 85-proz. H_3PO_4 für ^{31}P -NMR-Spektren; Multiplizitäten: s Singulett, d Dublett, dd Dublett von Dubletts, t Triplett, dt Dublett von Triplets, q Quartett, dsept Dublet von Septetts und m Multipllett.

Darstellung von

Ph(Me)PCH₂CH=C(OSiMe₃)OMe (1)

Zu 1,80 g (9,17 mmol) *Ph(Me)PSiMe₃* werden unter Rühren 0,97 g (9,17 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ getropft, wobei sich das Reaktionsgut auf ca. 50 °C erwärmt. Es wird 12 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum destilliert. Man isoliert eine farblose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 2,25 (87%). – Sdp.: 115–116 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1741, 1672 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,39 \text{ (m)}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 3,09 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,36 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,49 \text{ (dd)}$, $J(\text{PH}) = 1,7 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6,8 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_3) = 1,24 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 3,8 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,18 \text{ (s)}$. –

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 157,73 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 7,3 \text{ Hz}$; $\delta(i\text{-C}[\text{Ph}]) = 141,71 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 18,3 \text{ Hz}$; $\delta(o\text{-C}[\text{Ph}]) = 131,46 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 17,6 \text{ Hz}$; $\delta(m\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,20 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 5,9 \text{ Hz}$; $\delta(p\text{-C}[\text{Ph}]) = 127,91 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 70,05 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 6,6 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,20 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 26,81 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 12,5 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_3) = 10,75 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 16,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,42 \text{ (s)}$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = -33,5 \text{ (s)}$. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,67 \text{ (s)}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PSi}$ (282,3)

Ber. C 59,55 H 8,21%,

Gef. C 59,17 H 8,15%.

Darstellung von

Ph(Et)PCH₂CH=C(OSiMe₃)OMe (2)

Analog wie für **1** beschrieben, ausgehend von 1,61 g (7,65 mmol) *Ph(Et)PSiMe₃* und 0,70 g (8,13 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$. Man erhält eine farblose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 2,16 g (95%). – Sdp.: 119–120 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1743, 1673 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,34 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,37 \text{ (m)}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 3,03 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,61 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_3) =$

1,68 (dq), $J(\text{PH}) = 2,2$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,5$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_3) = 1,06$ (dt), $J(\text{PH}) = 15,4$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,5$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,21$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 157,75$ (d), $J(\text{PC}) = 7,9$ Hz; $\delta(i\text{-C}[\text{Ph}]) = 140,15$ (d), $J(\text{PC}) = 19,4$ Hz; $\delta(o\text{-C}[\text{Ph}]) = 132,61$ (d), $J(\text{PC}) = 17,9$ Hz; $\delta(p\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,41$ (s); $\delta(m\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,38$ (d), $J(\text{PC}) = 6,0$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 70,44$ (d), $J(\text{PC}) = 7,6$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,23$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 24,21$ (d), $J(\text{PC}) = 12,7$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_3) = 20,03$ (d), $J(\text{PC}) = 13,3$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_3) = 10,23$ (d), $J(\text{PC}) = 15,0$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,49$ (s). – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36,2 MHz): $\delta = -17,0$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,73$ (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PSi}$ (296,4)

Ber. C 60,78 H 8,50%,

Gef. C 60,32 H 8,59%.

Darstellung von

$\text{Ph}(\text{Pr})\text{PCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$ (**3**)

Wie für die Darstellung von **1** beschrieben, erhält man aus 1,85 g (8,25 mmol) $\text{Ph}(\text{Pr})\text{PSiMe}_3$ und 0,83 g (9,64 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ eine farblose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 1,87 g (73%). – Sdp.: 125–126 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1742, 1672$ cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,33$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,35$ (m); $\delta(\text{OCH}_3) = 3,08$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,53$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{C}_2\text{H}_5) = 1,68$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 1,46$ (m); $\delta(\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3) = 0,95$ (t), $J(\text{HH}) = 7,2$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,19$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 157,62$ (d), $J(\text{PC}) = 7,8$ Hz; $\delta(i\text{-C}[\text{Ph}]) = 140,39$ (d), $J(\text{PC}) = 19,4$ Hz; $\delta(o\text{-C}[\text{Ph}]) = 132,68$ (d), $J(\text{PC}) = 19,4$ Hz; $\delta(m\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,57$ (d), $J(\text{PC}) = 7,1$ Hz; $\delta(p\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,29$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 70,41$ (d), $J(\text{PC}) = 7,5$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,19$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{C}_2\text{H}_5) = 29,99$ (d), $J(\text{PC}) = 14,2$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 24,68$ (d), $J(\text{PC}) = 12,8$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 19,83$ (d), $J(\text{PC}) = 15,7$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 16,17$ (d), $J(\text{PC}) = 12,1$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,48$ (s). – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36,2 MHz): $\delta = -24,4$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,47$ (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PSi}$ (310,5)

Ber. C 61,90 H 8,77%,

Gef. C 61,96 H 8,60%.

Darstellung von

$\text{Ph}(\text{Bu})\text{PCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$ (**4**)

Analog wie für **1** beschrieben, ausgehend von 1,34 g (5,62 mmol) $\text{Ph}(\text{Bu})\text{PSiMe}_3$ und 0,52 g (6,04

mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$. Die Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches liefert eine farblose, hydrolyse- und nur wenig oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 1,30 g (71%). – Sdp.: 124–125 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1742, 1675$ cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,39$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,55$ (m); $\delta(\text{OCH}_3) = 3,42$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 1,90$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{C}_3\text{H}_7) = 1,70$ (m); $\delta(\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3) = 1,40$ (m); $\delta(\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3) = 0,88$ (t), $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,18$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 157,68$ (d), $J(\text{PC}) = 7,9$ Hz; $\delta(i\text{-C}[\text{Ph}]) = 140,46$ (d), $J(\text{PC}) = 19,4$ Hz; $\delta(o\text{-C}[\text{Ph}]) = 132,62$ (d), $J(\text{PC}) = 18,2$ Hz; $\delta(p\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,39$ (s); $\delta(m\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,33$ (d), $J(\text{PC}) = 6,3$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 70,48$ (d), $J(\text{PC}) = 7,6$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,21$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5) = 28,64$ (d), $J(\text{PC}) = 14,9$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}_3\text{H}_7) = 27,39$ (d), $J(\text{PC}) = 14,1$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 24,78$ (d), $J(\text{PC}) = 12,6$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 24,74$ (d), $J(\text{PC}) = 11,6$ Hz; $\delta(\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3) = 13,98$ (s); $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,50$ (s). – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36,2 MHz): $\delta = -21,3$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,60$ (s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{PSi}$ (324,5)

Ber. C 62,93 H 9,01%,

Gef. C 62,59 H 9,13%.

Darstellung von

$\text{Ph}(\text{iBu})\text{PCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$ (**5**)

Wie für die Synthese von **1** beschrieben, erhält man aus 2,14 g (8,98 mmol) $\text{Ph}(\text{iBu})\text{PSiMe}_3$ und 0,78 g (9,06 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ nach Destillation im Vakuum eine farblose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit. – Ausb.: 1,87 g (64%). – Sdp.: 130–131 °C/0,2 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1741, 1676$ cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,35$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CO}_2) = 3,35$ (m); $\delta(\text{OCH}_3) = 3,08$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CO}_2) = 2,49$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CHCH}_3) = 1,70$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CHCH}_3) = 1,04$ (d), $J(\text{HH}) = 6,3$ Hz und 0,98 (d), $J(\text{HH}) = 6,3$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,19$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 157,55$ (d), $J(\text{PC}) = 7,9$ Hz; $\delta(i\text{-C}[\text{Ph}]) = 140,62$ (d), $J(\text{PC}) = 18,9$ Hz; $\delta(o\text{-C}[\text{Ph}]) = 132,69$ (d), $J(\text{PC}) = 18,9$ Hz; $\delta(p\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,37$ (s); $\delta(m\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,22$ (d), $J(\text{PC}) = 6,5$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CO}_2) = 70,46$ (d), $J(\text{PC}) = 7,5$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,16$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CHCH}_3) = 38,09$ (d), $J(\text{PC}) = 15,4$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CHCH}_3) = 26,59$ (d), $J(\text{PC}) = 14,1$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 24,59$ (d), $J(\text{PC}) = 8,7$ Hz und 24,34 (d), $J(\text{PC}) = 9,6$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CO}_2) = 25,46$ (d), $J(\text{PC}) = 12,1$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,48$ (s). –

³¹P-NMR (CDCl₃, 36,2 MHz): δ = -25,6 (s). –
²⁹Si-NMR (C₆D₆, 79,5 MHz): δ = 19,55 (s).

C₁₇H₂₉O₂PSi (324,5)

Ber. C 62,93 H 9,01%,
 Gef. C 62,58 H 9,77%.

Darstellung von

Ph(C₅H₁₁)PCH₂CH=C(OSiMe₃)OMe (**6**)

Analog wie für **1** beschrieben, ausgehend von 1,21 g (4,79 mmol) Ph(C₅H₁₁)PSiMe₃ und 0,43 g (4,99 mmol) H₂C=CHCO₂Me. Nach Destillation im Ölpumpenvakuum isoliert man eine farblose, hydrolyse-, aber kaum mehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 1,45 g (89%). – Sdp.: 134–135 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): ν (C=C) = 1741, 1673 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400,1 MHz): δ (C₆H₅) = 7,37 (m); δ (PCH₂CH) = 3,42 (m); δ (OCH₃) = 3,04 (s); δ (PCH₂CH) = 2,62 (m); δ (PCH₂C₄H₉) = 1,74 (m); δ (PCH₂(CH₂)₃CH₃) = 1,35 (m); δ (P(CH₂)₄CH₃) = 0,82 (t), *J*(HH) = 7,1 Hz; δ (SiCH₃) = 0,21 (s). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100,6 MHz): δ (=CO₂) = 157,70 (d), *J*(PC) = 7,9 Hz; δ (*i*-C[Ph]) = 140,51 (d), *J*(PC) = 19,4 Hz; δ (*o*-C[Ph]) = 132,64 (d), *J*(PC) = 18,4 Hz; δ (*m*-C[Ph]) = 128,34 (d), *J*(PC) = 6,4 Hz; δ (*p*-C[Ph]) = 128,41 (s); δ (PCH₂CH) = 70,52 (d), *J*(PC) = 7,5 Hz; δ (OCH₃) = 54,22 (s); δ (PCH₂C₄H₉) = 33,91 (d), *J*(PC) = 11,3 Hz; δ (PCH₂CH₂CH₂C₂H₅) = 27,68 (d), *J*(PC) = 14,1 Hz; δ (PCH₂CH₂C₃H₇) = 26,19 (d), *J*(PC) = 15,1 Hz; δ (PCH₂CH) = 24,84 (d), *J*(PC) = 12,6 Hz; δ (P(CH₂)₃CH₂CH₃) = 22,69 (s); δ (P(CH₂)₄CH₃) = 14,14 (s); δ (SiCH₃) = 0,50 (s). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 36,2 MHz): δ = -21,5 (s). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 79,5 MHz): δ = 19,63 (s).

C₁₈H₃₁O₂PSi (338,5)

Ber. C 63,87 H 9,23%,
 Gef. C 63,45 H 9,11%.

Umsetzung von *i*Pr₂PSiMe₃ mit H₂C=CHCO₂Me

Ein Gemisch aus 1,62 g (8,50 mmol) *i*Pr₂PSiMe₃ und 0,76 g (8,83 mmol) H₂C=CHCO₂Me wird 5 h bei RT gerührt. Nach wenigen Minuten ist eine Erwärmung der Komponenten sowie eine Braunfärbung zu beobachten. Die anschließende Destillation im Vakuum liefert eine farblose, hydrolyse- und sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit, die sich etwa zu 65% aus *i*Pr₂PCH₂CH=C(OSiMe₃)OMe (**7**) und zu 35% aus *i*Pr₂PCH₂CH(SiMe₃)CO₂Me (**11**) zusammensetzt. Auswaage: 1,69 g (70%). – Sdp.: 96–98 °C/0,2 Torr.

Spektroskopische Daten von **11**

¹³C-NMR (C₆D₆, 100,6 MHz): δ (CO₂) = 174,87 (s); δ (OCH₃) = 51,30 (s); δ (PCH₂CH) = 36,72 (d), *J*(PC) = 17,5 Hz; δ (PCH₂CH) = 23,72 (d), *J*(PC) = 16,2 Hz und 23,45 (d), *J*(PC) = 16,0 Hz; δ (PCHCH₃) = 20,01 (d), *J*(PC) = 15,3 Hz und 19,86 (d), *J*(PC) = 15,4 Hz; δ (PCHCH₃) = 18,98 (d), *J*(PC) = 10,8 Hz und 18,96 (d), *J*(PC) = 11,0 Hz; δ (SiCH₃) = -2,62 (s). – ³¹P-NMR (C₆D₆, 162,0 MHz): δ = 8,1 (s).

Umsetzung von *i*Pr₂PSiMe₃ mit H₂C=CHCO₂Et

Eine Lösung von 2,77 g (14,6 mmol) *i*Pr₂PSiMe₃ in 10 ml THF wird mit 1,60 g (17,8 mmol) H₂C=CHCO₂Et versetzt und 24 h bei RT gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den verbleibenden Rückstand. Dabei wird eine farblose, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit erhalten, deren NMR-Spektren das Vorliegen eines Zweikomponentengemisches, bestehend aus etwa 80% *i*Pr₂PCH₂CH=C(OSiMe₃)OEt (**8**) und 20% *i*Pr₂PCH₂(SiMe₃)CO₂Et (**12**), anzeigen. Auswaage: 3,10 g (73%). – Sdp.: 85–87 °C/0,1 Torr.

Spektroskopische Daten von **12**

¹³C-NMR (C₆D₆, 100,6 MHz): δ (CO₂) = 171,96 (s); δ (OCH₂CH₃) = 60,09 (s); δ (PCH₂CH) = 33,28 (d), *J*(PC) = 17,5 Hz; δ (PCHCH₃) = 23,73 (d), *J*(PC) = 16,1 Hz und 23,41 (d), *J*(PC) = 15,9 Hz; δ (PCHCH₃) = 19,96 (d), *J*(PC) = 15,4 Hz und 19,84 (d), *J*(PC) = 15,3 Hz und 18,97 (d), *J*(PC) = 10,9 Hz und 18,95 (d), *J*(PC) = 11,0 Hz; δ (OCH₂CH₃) = 14,27 (s); δ (SiCH₃) = -2,61 (s). – ³¹P-NMR (C₆D₆, 162,0 MHz): δ = 7,9 (s).

Darstellung von *i*Pr₂PCH₂CH=C(OSiMe₃)OMe (**7**)

Eine Lösung von 1,62 g (8,50 mmol) *i*Pr₂PSiMe₃ in 10 ml THF wird bei -78 °C mit 0,75 g (8,71 mmol) H₂C=CHCO₂Me versetzt und unter Rühren innerhalb von 12 h langsam auf 0 °C erwärmt. Es wird für weitere 10 h bei 0 °C gerührt, anschließend das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende farblose Rückstand fraktioniert destilliert. Man isoliert eine farblose und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, von der aufgrund der sehr großen Anfälligkeit gegen Oxidation keine korrekten Elementaranalysen erhalten werden konnten. Ausb.: 1,73 g (74%). – Sdp.: 79–80 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): ν (C=C) = 1743, 1677 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400,1 MHz): δ (PCH₂CH) = 3,45 (dt), *J*(PH) = 4,2 Hz, *J*(HH) = 7,5 Hz; δ (OCH₃) = 3,15 (s); δ (PCH₂CH) = 2,17 (d), *J*(HH) = 7,5 Hz;

$\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,63$ (dsept), $J(\text{PH}) = 2,5$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,1$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 1,05$ (dd), $J(\text{PH}) = 12,9$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,1$ Hz und $1,04$ (dd), $J(\text{PH}) = 10,4$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,1$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,16$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50,2 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 156,85$ (d), $J(\text{PC}) = 8,3$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 72,96$ (d), $J(\text{PC}) = 12,0$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,36$ (s); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 23,67$ (d), $J(\text{PC}) = 16,3$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 20,36$ (d), $J(\text{PC}) = 15,6$ Hz und $19,11$ (d), $J(\text{PC}) = 10,6$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 18,61$ (d), $J(\text{PC}) = 17,7$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,62$ (s). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = 5,4$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,23$ (s).

Darstellung von $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OEt}$ (**8**)

Eine Lösung von 1,68 g (8,83 mmol) $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ in 10 ml THF wird bei -78°C mit 0,89 g (9,88 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ versetzt und innerhalb von 12 h langsam auf 0°C erwärmt; danach wird weitere 12 h bei 0°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man eine farblose, hydrolyse- und sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit, von der keine korrekten Elementaranalysen zu erhalten waren. Ausb.: 1,95 g (76%). – Sdp.: $84\text{--}85^\circ\text{C}/0,1$ Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1741$, 1675 cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,95$ (dt), $J(\text{PH}) = 3,9$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,2$ Hz; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 3,39$ (q), $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,37$ (d), $J(\text{HH}) = 7,2$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,73$ (dsept), $J(\text{PH}) = 2,6$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,15$ (dd), $J(\text{PH}) = 11,8$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz und $1,13$ (dd), $J(\text{PH}) = 10,5$ Hz, $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 0,96$ (t), $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,26$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 155,64$ (d), $J(\text{PC}) = 8,6$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 72,23$ (d), $J(\text{PC}) = 11,6$ Hz; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 62,76$ (s); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 23,58$ (d), $J(\text{PC}) = 16,4$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 20,29$ (d), $J(\text{PC}) = 14,7$ Hz und $19,43$ (d), $J(\text{PC}) = 11,6$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 18,49$ (d), $J(\text{PC}) = 17,7$ Hz; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 14,46$ (s); $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,62$ (s). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = 5,6$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,22$ (s).

Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$

Eine Lösung von 1,63 g (7,48 mmol) $t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$ in 10 ml THF wird bei -78°C mit 0,65 g (7,55 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ versetzt und innerhalb von 12 h langsam auf 0°C erwärmt. Nach 24 h Rühren bei RT werden die leichter flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Rest destilliert. Man erhält eine farblose, äußerst hydrolyse- und oxidationsempfind-

liche Flüssigkeit, bei der es sich laut NMR-Spektren um ein Produktgemisch, bestehend aus ca. 70% $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$ (**9**) und ca. 30% $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ (**13**) handelt. Auswaage: 1,57 g (69%). – Sdp.: $99\text{--}102^\circ\text{C}/0,1$ Torr.

Spektroskopische Daten von **9**

^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,59$ (m); $\delta(\text{OCH}_3) = 3,18$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,28$ (m); $\delta(\text{PCCCH}_3) = 1,04$ (d), $J(\text{PH}) = 10,8$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,15$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 156,19$ (d), $J(\text{PC}) = 10,9$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 75,57$ (d), $J(\text{PC}) = 19,7$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 54,29$ (s); $\delta(\text{PCCCH}_3) = 31,44$ (d), $J(\text{PC}) = 25,3$ Hz; $\delta(\text{PCCCH}_3) = 29,89$ (d), $J(\text{PC}) = 14,2$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 17,91$ (d), $J(\text{PC}) = 27,7$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,70$ (s). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = 30,0$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,18$ (s).

Spektroskopische Daten von **13**

^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{OCH}_3) = 3,43$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,31$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 1,77$ (m); $\delta(\text{PCCCH}_3) = 1,15$ (d), $J(\text{PH}) = 10,8$ Hz und $1,08$ (d), $J(\text{PH}) = 10,2$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,01$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(\text{CO}_2) = 174,72$ (s); $\delta(\text{OCH}_3) = 54,64$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 37,96$ (d), $J(\text{PC}) = 20,1$ Hz; $\delta(\text{PCCCH}_3) = 30,02$ (d), $J(\text{PC}) = 12,5$ Hz und $29,75$ (d), $J(\text{PC}) = 14,1$ Hz; $\delta(\text{PCCCH}_3) = 31,79$ (d), $J(\text{PC}) = 25,2$ Hz und $31,34$ (d), $J(\text{PC}) = 23,1$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 18,50$ (d), $J(\text{PC}) = 27,6$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = -2,62$ (s). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = 30,5$ (s). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 6,19$ (d), $J(\text{PSi}) = 16,9$ Hz.

Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$

Analog wie vorgehend beschrieben, ausgehend von 2,77 g (12,7 mmol) $t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$ und 1,27 g (12,7 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ in 15 ml THF. Nach Destillation erhält man eine farblose, äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Die NMR-Spektren zeigen das Vorliegen eines Produktgemisches von $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OEt}$ (**10**) und $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CO}_2\text{Et}$ (**14**) im Verhältnis von 70 zu 30. Auswaage: 2,78 g (69%). – Sdp.: $104\text{--}105^\circ\text{C}/0,1$ Torr.

Spektroskopische Daten von **10**

^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 3,99$ (q), $J(\text{HH}) = 7,1$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 3,62$ (m); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,31$ (m); $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 1,15$ (t),

$J(\text{HH}) = 7,1 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCCCH}_3) = 1,04 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 10,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,24 \text{ (s)}$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 156,22 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 10,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 75,73 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 19,8 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 62,07 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCCH}_3) = 31,38 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 25,3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCCH}_3) = 29,97 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 13,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 18,46 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 27,7 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 14,60 \text{ (s)}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,70 \text{ (s)}$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = 29,2 \text{ (s)}$. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 17,95 \text{ (s)}$.

Spektroskopische Daten von 14

^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 3,41 \text{ (q)}$, $J(\text{HH}) = 7,0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 2,27 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 1,76 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCCH}_3) = 1,15 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 10,9 \text{ Hz}$ und $1,07 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 10,6 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 1,05 \text{ (t)}$, $J(\text{HH}) = 7,0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,01 \text{ (s)}$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(\text{CO}_2) = 174,73 \text{ (s)}$; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 59,63 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 38,03 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 20,1 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCCH}_3) = 31,56 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 13,0 \text{ Hz}$ und $30,33 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 12,6 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCCH}_3) = 29,96 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 26,0 \text{ Hz}$ und $29,72 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 23,3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}) = 18,51 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 27,6 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 14,42 \text{ (s)}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = -2,73 \text{ (s)}$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): $\delta = 30,5 \text{ (s)}$. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 6,02 \text{ (d)}$, $J(\text{PSi}) = 16,7 \text{ Hz}$.

Darstellung von

Z-Ph(Me)PCH₂C(CH₃)=C(OSiMe₃)OMe (15a)

Zu einer Lösung von 10,5 g (53,5 mmol) Ph(Me)PSiMe_3 in 20 ml THF tropft man bei -40°C 10,7 g (107 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ und erwärmt innerhalb von 3 h auf RT. Nach 3 d Rühren werden das Lösungsmittel und der überschüssige Methacrylsäureester im Vakuum entfernt. Die anschließende fraktionierte Destillation über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen ergibt eine farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 8,30 g (52%). – Sdp.: $108\text{--}110^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1793, 1693 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,22 \text{ (m)}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 3,38 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 2,61 \text{ (dd)}$, $J(\text{PH}) = 2,0 \text{ Hz}$, $^2J(\text{HH}) = 13,0 \text{ Hz}$ und $2,30 \text{ (d)}$, $^2J(\text{HH}) = 13,0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 1,66 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 1,6 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_3) = 1,18 \text{ (d)}$, $J(\text{PH}) = 3,8 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,19 \text{ (s)}$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 151,90 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 7,4 \text{ Hz}$; $\delta(i\text{-C[Ph]}) = 142,18 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 17,8 \text{ Hz}$; $\delta(o\text{-C[Ph]}) = 131,79 \text{ (d)}$; $J(\text{PC}) = 18,1 \text{ Hz}$; $\delta(m\text{-C[Ph]}) = 128,37 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 7,9 \text{ Hz}$; $\delta(p\text{-C[Ph]}) = 128,47 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) =$

$91,73 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 5,7 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 57,24 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 34,91 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 13,4 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 15,55 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 7,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_3) = 11,92 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 16,3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,29 \text{ (s)}$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162,0 MHz): $\delta = -36,0 \text{ (s)}$. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,76 \text{ (s)}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PSi}$ (296,4)

Ber. C 60,78 H 8,50%,

Gef. C 60,56 H 8,77%.

Darstellung von

Ph(Pr)PCH₂C(CH₃)=C(OSiMe₃)OMe (16)

Eine Lösung von 4,85 g (21,8 mmol) Ph(Pr)PSiMe_3 in 5 ml THF wird mit 2,62 g (26,2 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ versetzt und 72 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methacrylsäureesters im Vakuum wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Man erhält eine farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 2,97 g (42%). – Sdp.: $122\text{--}124^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1741, 1695 \text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,38 \text{ (m)}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 3,26 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 2,62 \text{ (d)}$, $^2J(\text{HH}) = 13,1 \text{ Hz}$ und $2,43 \text{ (d)}$, $^2J(\text{HH}) = 13,1 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 1,79 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 1,76 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 1,62 \text{ (m)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 0,94 \text{ (t)}$, $J(\text{HH}) = 7,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,19 \text{ (s)}$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(=\text{CO}_2) = 151,65 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 7,4 \text{ Hz}$; $\delta(i\text{-C[Ph]}) = 140,62 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 19,0 \text{ Hz}$; $\delta(o\text{-C[Ph]}) = 132,95 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 19,2 \text{ Hz}$; $\delta(m\text{-C[Ph]}) = 128,64 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 8,9 \text{ Hz}$; $\delta(p\text{-C[Ph]}) = 128,23 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 90,03 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 5,9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 57,14 \text{ (s)}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 32,76 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 13,4 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 31,45 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 13,8 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 20,05 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 15,4 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 16,13 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 12,1 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 15,55 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 7,2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,31 \text{ (s)}$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162,0 MHz): $\delta = -25,9 \text{ (s)}$. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 79,5 MHz): $\delta = 19,47 \text{ (s)}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PSi}$ (324,5)

Ber. C 62,93 H 9,01%,

Gef. C 62,24 H 8,66%.

Umsetzung von Ph(iBu)PSiMe₃ mit Methacrylsäuremethylester

Analog wie für **16** beschrieben, werden 1,85 g (8,26 mmol) Ph(iBu)PSiMe_3 mit 1,80 g (18,0 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ in 5 ml THF umge-

setzt. Man erhält in der Hauptsache die Ausgangsverbindungen zurück, daneben in geringer Auswaage ein aus mehreren Komponenten zusammengesetztes Produktgemisch.

Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$

Eine Lösung von 9,02 g (47,4 mmol) $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ in 30 ml THF wird bei -78°C mit 4,80 g (48,0 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ versetzt und innerhalb von 12 h auf RT erwärmt. Nach 12 h Rühren bei RT zeigen die NMR-Spektren, daß sich das Reaktionsgemisch aus mehreren Komponenten, mit den Edukten als Hauptbestandteil, zusammensetzt.

Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$

In 5 ml THF werden 3,10 g (12,0 mmol) $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ gelöst und bei RT mit 2,79 g (27,9 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ versetzt. Nach 3 d zeigen die NMR-Spektren, daß keine Umsetzung erfolgt ist.

Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$

Zu einer Lösung von 2,53 g (13,3 mmol) $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ in 15 ml THF werden 1,52 g (15,2 mmol) $\text{trans-Crotonsäuremethylester}$ in 2 ml THF bei -20°C getropft. Innerhalb von 3 h wird auf RT erwärmt und 3 h gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man isoliert neben sehr geringen Mengen nicht identifizierter Produkte die eingesetzten Ausgangsverbindungen.

Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ mit $\text{trans-Zimtsäuremethylester}$

Eine Lösung von 1,70 g (8,93 mmol) $i\text{Pr}_2\text{PSiMe}_3$ in 10 ml THF oder 10 ml CH_2Cl_2 wird bei RT unter Rühren mit 1,45 g (8,93 mmol) $\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ versetzt. Die nach zwei Wochen aufgenommenen NMR-Spektren zeigen das praktisch unveränderte Vorliegen der Ausgangsverbindungen.

Darstellung von

Z/E-Ph(Me)PCH₂C(CH₃)=C(OSiMe₃)OMe (15a/15b)

Eine Lösung von 2,60 g (11,6 mmol) $\text{Ph(Me)PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ in 10 ml THF wird bei -78°C zu einer Suspension von 1,52 g (14,2 mmol) $i\text{Pr}_2\text{NLi}$ in 20 ml THF getropft, innerhalb

von 1 h auf RT erwärmt und anschließend mit 3 ml ClSiMe_3 versetzt. Nach Stehen über Nacht wird der gebildete farblose Niederschlag abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Man isoliert eine farblose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit, die sich, wie die NMR-Spektren zeigen, zu etwa 75% aus

$\text{Z-PhMePCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$ **15a** und etwa 25% aus

$\text{E-PhMePCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$ **15b** zusammensetzt. Ausb.: 2,33 g (68%). – Sdp.: $106-109^\circ\text{C}/0,1$ Torr.

Spektroskopische Daten von 15b

IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1795, 1694\text{ cm}^{-1}$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50,3 MHz): $\delta(\text{C}=\text{O}_2) = 150,95$ (d), $J(\text{PC}) = 7,3$ Hz; $\delta(i\text{-C}[\text{Ph}]) = 142,16$ (d), $J(\text{PC}) = 19,1$ Hz; $\delta(o\text{-C}[\text{Ph}]) = 131,94$ (d), $J(\text{PC}) = 18,3$ Hz; $\delta(p\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,52$ (s); $\delta(m\text{-C}[\text{Ph}]) = 128,35$ (d), $J(\text{PC}) = 7,8$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 91,25$ (d), $J(\text{PC}) = 6,7$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 55,66$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 34,66$ (d), $J(\text{PC}) = 11,1$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)) = 16,24$ (d), $J(\text{PC}) = 7,5$ Hz; $\delta(\text{PCH}_3) = 11,35$ (d), $J(\text{PC}) = 16,3$ Hz; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0,09$ (s). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162,0 MHz): $\delta = -36,8$ (s).

Darstellung von $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$ (17)

Eine Lösung von 2,85 g (10,1 mmol) **7** in 2 ml Methanol und 0,5 ml Wasser wird 24 h bei RT gerührt. Danach wird 3 h lang Ölpumpenvakuum angelegt und der verbleibende farblose Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält eine farblose, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 1,78 g (86%). – Sdp. $81-82^\circ\text{C}/0,1$ Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1742$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1223\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (CDCl_3 , 400,1 MHz): $\delta(\text{OCH}_3) = 3,67$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2) = 2,47$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,75$ (dsept), $J(\text{PH}) = 2,4$, $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2) = 1,67$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,09$ (dd), $J(\text{PH}) = 14,3$, $J(\text{HH}) = 6,8$ Hz und $1,07$ (dd), $J(\text{PH}) = 10,9$, $J(\text{HH}) = 6,8$ Hz. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta(\text{CO}_2) = 173,01$ (d), $J(\text{PC}) = 13,3$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 51,07$ (s); $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2) = 32,97$ (d), $J(\text{PC}) = 24,1$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 23,63$ (d), $J(\text{PC}) = 13,9$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 20,10$ (d), $J(\text{PC}) = 16,4$ Hz und $18,79$ (d), $J(\text{PC}) = 9,8$ Hz; $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_2) = 17,01$ (d), $J(\text{PC}) = 19,0$ Hz. – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36,2 MHz): $\delta = 4,7$ (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (204,3)

Ber. C 58,81 H 10,36%,

Gef. C 58,17 H 9,88%.

Darstellung von $iPr_2P(CH_2)_2CO_2Et$ (18**)**

Analog wie für **17** beschrieben, ausgehend von 2,78 g (9,57 mmol) **8**, 2 ml Methanol und 0,5 ml Wasser. Man erhält eine farblose, oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 1,71 g (82%). – Sdp.: 83–85 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(C=O)$ = 1738, $\nu(C-O)$ = 1220 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200,1 MHz): $\delta(OCH_2CH_3)$ = 3,99 (q), $J(HH)$ = 7,1 Hz; $\delta(PCH_2CH_2)$ = 2,39 (m); $\delta(PCH_2CH_2)$ = 1,62 (m); $\delta(PCHCH_3)$ = 1,52 (dsept), $J(PH)$ = 2,1, $J(HH)$ = 7,0 Hz; $\delta(OCH_2CH_3)$ = 1,02 (t), $J(HH)$ = 7,1 Hz; $\delta(PCHCH_3)$ = 0,98 (dd), $J(PH)$ = 14,3 Hz, $J(HH)$ = 7,1 Hz und 0,94 (dd), $J(PH)$ = 10,8 Hz, $J(HH)$ = 7,0 Hz. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100,6 MHz): $\delta(CO_2)$ = 173,38 (d), $J(PC)$ = 13,7 Hz; $\delta(OCH_2CH_3)$ = 60,35 (s); $\delta(PCH_2CH_2)$ = 33,06 (d), $J(PC)$ = 23,21 Hz; $\delta(PCHCH_3)$ = 23,40 (d), $J(PC)$ = 12,2 Hz; $\delta(PCHCH_3)$ = 20,40 (d), $J(PC)$ = 15,8 Hz und 18,75 (d), $J(PC)$ = 9,4 Hz; $\delta(PCH_2CH_2)$ = 16,57 (d), $J(PC)$ = 17,6 Hz; $\delta(OCH_2CH_3)$ = 14,27 (s). – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 36,2 MHz): δ = 4,6 (s).

$C_{11}H_{23}O_2P$ (218,3)

Ber. C 60,53 H 10,62%,
Gef. C 59,89 H 10,21%.

Darstellung von $Ph(R)PCH_2CH_2CO_2Me$ ($R = Me$ **19, Et **20**, Pr **21**, iBu **22**)**

Wie bei der Darstellung von **17** beschrieben, lassen sich aus 1,82 g (6,44 mmol) **1**, 1,67 g (5,63 mmol) **2**, 1,28 g (4,12 mmol) **3** oder 1,20 g (3,70 mmol) **5** 1,22 g (90%) **19**, 1,05 g (83%) **20**, 0,84 g (86%) **21** bzw. 0,68 g (73%) **22** gewinnen. Die spektroskopischen Daten von **19–22** sind in Übereinstimmung mit literaturbekannten [1] Werten.

Darstellung von $Ph(Me)PCH_2CHDCO_2Me$ (23**)**

Eine Lösung von 3,23 g **1** wird bei RT mit 1 ml D_2O versetzt und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Man isoliert eine farblose, mäßig oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausb.: 2,11 g (88%). – Sdp.: 104–105 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(C=O)$ =

1738, $\nu(C-O)$ = 1229 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$, 400,1 MHz): $\delta(C_6H_5)$ = 7,38 (m); $\delta(OCH_3)$ = 3,58 (s); $\delta(PCH_2CHD)$ = 2,30 (m); $\delta(PCH_2CHD)$ = 1,96 (m); $\delta(PCH_3)$ = 1,29 (d), $J(PH)$ = 3,2 Hz. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100,6 MHz): $\delta(CO_2)$ = 173,44 (d), $J(PC)$ = 12,2 Hz; $\delta(i-C[Ph])$ = 139,24 (d), $J(PC)$ = 14,1 Hz; $\delta(o-C[Ph])$ = 131,46 (d), $J(PC)$ = 18,6 Hz; $\delta(p-C[Ph])$ = 128,62 (s); $\delta(m-C[Ph])$ = 128,62 (d), $J(PC)$ = 6,6 Hz; $\delta(OCH_3)$ = 51,44 (s); $\delta(PCH_2CHD)$ = 30,01 (dt), $J(PC)$ = 15,2 Hz, $J(CD)$ = 19,8 Hz; $\delta(PCH_2CHD)$ = 25,27 (d), $J(PC)$ = 11,6 Hz; $\delta(PCH_3)$ = 11,12 (d), $J(PC)$ = 14,3 Hz. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 162 MHz): δ = –34,8 (s).

$C_{11}H_{14}DO_2P$ (211,2)

Ber. C 62,55 H/D 6,68%,
Gef. C 62,78 H/D 6,83%.

Darstellung von $iPr_2PCH_2CHDCO_2Me$ (24**)**

Analog wie für **23** beschrieben, wird aus 3,23 g (11,4 mmol) **1** und 1 ml D_2O eine farblose und sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit erhalten. Ausb.: 2,11 g (86%). – Sdp.: 82–83 °C/0,1 Torr. – IR (Film zw. KBr): $\nu(C=O)$ = 1726, $\nu(C-O)$ = 1266 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6 , 400,1 MHz): $\delta(OCH_3)$ = 3,39 (s); $\delta(PCH_2CHD)$ = 2,39 (m); $\delta(PCH_2)$ = 1,60 (m); $\delta(PCHCH_3)$ = 1,50 (m); $\delta(PCHCH_3)$ = 0,97 (dd), $J(PH)$ = 13,9 Hz, $J(HH)$ = 7,1 Hz und 0,97 (dd), $J(PH)$ = 10,8 Hz, $J(HH)$ = 7,1 Hz. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta(CO_2)$ = 173,25 (d), $J(PC)$ = 13,4 Hz; $\delta(OCH_3)$ = 51,10 (s); $\delta(PCH_2CHD)$ = 32,76 (dt), $J(PC)$ = 19,8 Hz, $J(CD)$ = 23,8 Hz; $\delta(PCH_2CHD)$ = 32,76 (d), $J(PC)$ = 19,8 Hz; $\delta(PCHCH_3)$ = 23,66 (d), $J(PC)$ = 13,8 Hz; $\delta(PCHCH_3)$ = 20,10 (d), $J(PC)$ = 16,3 Hz und 18,78 (d), $J(PC)$ = 9,9 Hz. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36,2 MHz): δ = 5,8 (s).

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) ermöglicht. Frau M.-L. Schäfer sind wir für NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Buchner für die NOE-Experimente, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Elementaranalysen zu Dank verpflichtet.

- [1] W. Wolfsberger, W. Burkart, S. Bauer, A. Hampp, J. Wolf, H. Werner, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1659 (1994).
- [2] Vgl. z.B.: J. Takács, L. Markó, P. Kiprof, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Polyhedron* **8**, 1503 (1989) und dort zit. Literatur; M. Onishi, K. Hiraki, M. Yamaguchi, J. Morishita, *Inorg. Chim. Acta* **195**, 151 (1992) und dort zit. Literatur.
- [3] W. Wolfsberger, *Chem.-Ztg.* **115**, 289 (1991); W. Wolfsberger, W. Burkart, H. Werner, *Z. Naturforsch.* **47b**, 155 (1992).
- [4] Siehe Lehrbücher der Anorganischen Chemie.
- [5] Vgl. z.B.: S. Pawlenko, in H. Kropf, E. Schaumann (Herausg.): *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E 15/2, S. 1742ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart (1993).
- [6] K. Kellner, B. Schmid, *Z. Chem.* **30**, 216 (1990).
- [7] Vgl. z.B.: H. R. Hudson, in F. R. Hartley (Herausg.): *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1, S. 401ff., J. Wiley & Sons, New York (1990).
- [8] H. Schumann, W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **418**, 259 (1975); H. J. Becher, D. Fenske, E. Langer, H. Prokscha, *Monatsh. Chem.* **111**, 749 (1980); R. Martens, W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* **115**, 657 (1992); W. Wolfsberger, unveröffentlicht.