

Autoxidation und Wasserstoffperoxid-Oxidation von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin

Albert Hettche und Karl Dimroth*

Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 29. September 1972

2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) wird in Benzol langsam durch den darin gelösten Luftsauerstoff oxidiert. Zwei kristallisierte Oxidationsprodukte wurden isoliert. Die tieferschmelzende Verbindung ist 4,4'-Dioxybis(1-hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,5-cyclohexadien) (**2**). Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorborat liefert die drei stereoisomeren Phosphinsäureester **4E,E**, **4E,Z** und **4Z,Z**, deren Spaltung mit Zink und Eisessig zwei stereoisomere Hydroxyphosphinsäure-äthylester **5E** und **Z** ergibt. Die sterische Zuordnung gelang mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Wasserstoffperoxid-Oxidation von **1** liefert 1-Hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadiene (**3**). Mit Triäthylxonium-tetrafluorborat entsteht das auch auf anderem Wege aus **1** zugängliche 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) neben 1-Äthoxy-6-äthyl-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadien (**13**).

Autoxidation and Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin

2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) is slowly oxidized in benzene solution by dissolved oxygen. Two crystalline oxidation products were isolated. The structure of the lower melting substance is 4,4'-dioxybis(1-hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,5-cyclohexadiene) (**2**). Alkylation with triethylxonium tetrafluoroborate leads to three stereoisomeric phosphinates **4E,E**, **4E,Z**, **4Z,Z**, which by reduction with zinc in acetic acid yield two stereoisomeric ethyl hydroxyphosphinates **5E** and **Z**. Steric assignment was made on the basis of the ^1H n. m. r. data.

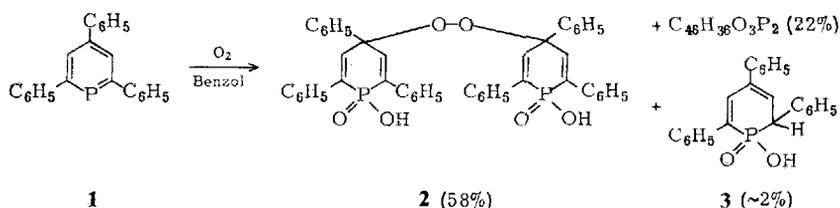
Hydrogen peroxide oxidation of **1** yields 1-hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadiene (**3**). Treatment with triethylxonium tetrafluoroborate yields 1,1-diethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) which was also prepared by another synthetic route and 1-ethoxy-6-ethyl-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadiene (**13**).

Bildung und Eigenschaften der Dioxybis(phosphinsäure) **2**

2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) und andere arylierte λ^3 -Phosphorine werden langsam an der Luft oxidiert. Läßt man eine Lösung von **1** in Benzol, das relativ viel Sauerstoff löst, etwa 1 Woche im Dunkeln stehen, dann scheiden sich Kristalle vom Schmp. 165° aus. Eine zweite Verbindung vom Schmp. 225° läßt sich beim Einengen aus der Benzol-Lösung isolieren¹⁾. Während die Struktur der höherschmelzenden Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$ noch nicht sicher ist, konnte die der tieferschmelzenden Verbindung jetzt in allen Einzelheiten aufgeklärt werden. Abweichend von unserer früheren Feststellung¹⁾ enthält die Summenformel ein O-Atom

¹⁾ K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach und U. Schoeler, Angew. Chem. **80**, 359 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 371 (1968).

mehr und lautet zufolge der zusätzlichen analytischen Bestimmung des Sauerstoffs*) $C_{46}H_{36}O_6P_2$. Dem Rohprodukt sind außerdem, wie sich aus der weiter unten beschriebenen Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat ergibt, etwa 2% 1-Hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadien (**3**) beigemischt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Äthanol wird es entfernt. Die Konstitution **2** der reinen Verbindung vom Schmp. 165° wird durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten bewiesen.



1. Mit einem UV-Absorptionsmaximum (in Methanol) bei 245 nm, $\epsilon = 36000$, kann **2** keine konjugierten, wohl aber isolierte Doppelbindungen wie im 1-Phospha-2,5-cyclohexadien-System enthalten**).

2. Das IR-Spektrum in Nujol weist die P—O—H-Gruppe bei 2280 (als breite Bande) und die P=O-Gruppe bei 1170 cm^{-1} (als sehr starke Bande) nach, wobei Lage und Form auf starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen deuten. Eine OH-Valenzschwingung bei $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ tritt nicht auf.

3. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO- d_6 liefert eine Signalgruppe um $\delta = 7.3$ bis 7.9 ppm für die 30 Phenyl-Protonen und ein Dublett bei $\delta = 6.8$ ppm mit $J_{\text{P-H}} = 35$ Hz für 4 H-Atome. Sowohl die Lage dieses Signals als auch die hohe Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante sind charakteristisch für die H-Atome an C-3 und C-5 des λ^5 -1-Phospha-2,5-cyclohexadien-Systems und mit Formel **2** vereinbar***). Die Protonen der POH-Gruppe liefern nur ein breites, wenig charakteristisches Signal um $\delta = 9.4$ ppm, das beim Schütteln mit D_2O verschwindet. Die chemische Verschiebung dieses Signals ist — wie bei anderen sauren H-Atomen — stark konzentrationsabhängig.

4. Ein Massenspektrum mit einem Molekülpeak ließ sich nicht erhalten. Die Verbindung **1** ist zu schwer flüchtig; bei höheren Tiegeltemperaturen ($150\text{--}170^\circ$) treten Kondensationsreaktionen ein, so daß man höhere Massenzahlen beobachtet.

Alkylierung der Dioxo-bis(phosphinsäure) **2** zu Estern **4**

Die Alkylierung von **2** mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Methylenechlorid in Gegenwart von überschüssigem Äthyl-diisopropylamin ist schon nach 30 min bei Raumtemperatur quantitativ abgelaufen. Wie die Dünnschichtchromatographie zeigt,

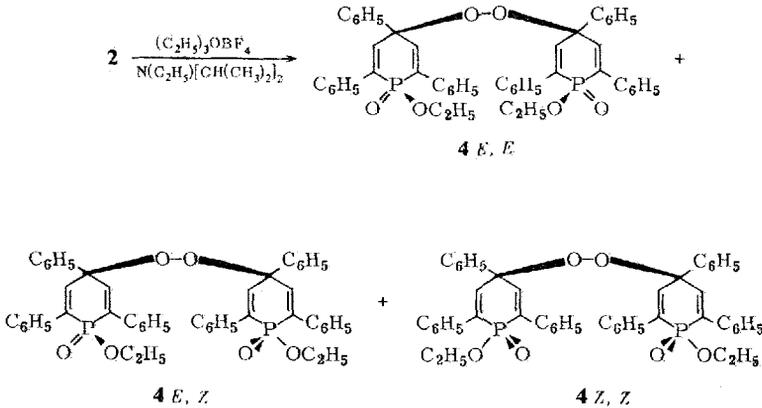
*) Ausgeführt von Dr. F. Pascher und Dipl.-Chem. E. Pascher, Mikroanalytisches Labor, Bonn.

***) 2,4,6-Triaryl-1-phospha-2,4-cyclohexadien-Derivate absorbieren bei $320\text{--}350$ nm, siehe l. c. 5) und ***).

****) 1-Phospha-2,4-cyclohexadien-Derivate haben die H-Atome an C-3 und C-5 in verschiedener chemischer Umgebung und liefern für diese zwei verschiedene Signalgruppen: A. Hettche und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. **1972**, 1045.

2) K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 1973, im Druck.

entstehen *drei* verschiedene Reaktionsprodukte, von denen eines vollständig abgetrennt werden konnte, während die beiden anderen so geringe Unterschiede in ihren R_F -Werten besitzen, daß keine vollständige Trennung gelang. Wie im folgenden nachgewiesen wird, handelt es sich um die drei stereoisomeren Dioxybis(phosphinsäure-äthylester) **4 E,E**, **4 E,Z** und **4 Z,Z**.



Zur *Nomenklatur* wurde die bei der Kennzeichnung von Äthylen-Isomeren empfohlene *E, Z*-Bezeichnung (und nicht die für Ringsysteme empfohlene *cis-trans*-Benennung) verwendet³⁾, die hier eindeutig ist: Die Substituenten höchster Priorität (O—O-Brücke an C-4 und P=O) stehen bei *Z* („zusammen“) auf derselben Seite, bei *E* auf der entgegengesetzten Seite des in erster Näherung eben gedachten Phosphacyclohexadien-Ringes.

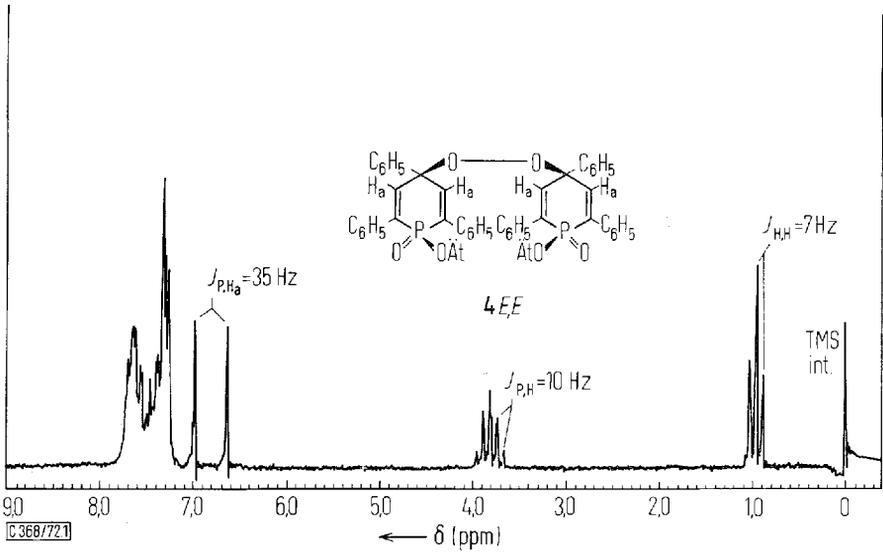
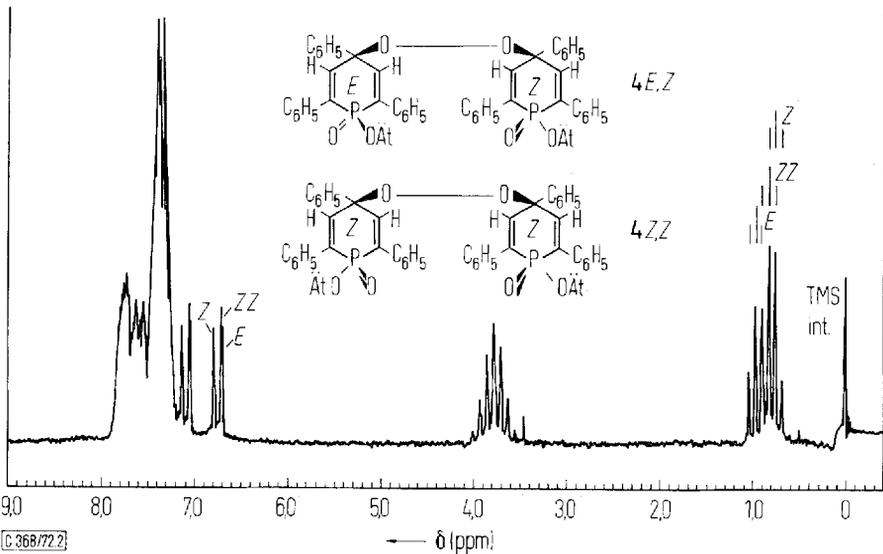
4E,E wird nach mehrmaligem Chromatographieren und Umkristallisieren rein erhalten, Schmp. 178–180°. Die zweite, **4E,Z** und **4Z,Z** enthaltende Fraktion schmilzt zwischen 145 und 152°. Die Elementaranalyse weist die Verbindungen als Isomere aus; die UV-Spektren mit ihrem Maximum bei 255 nm ($\epsilon = 32000$ bzw. 28000) weisen auf das 1-Phospha-2,5-cyclohexadien-System hin; die IR-Spektren mit den Absorptionen bei 1230 für **4E,E** und 1250 cm^{-1} für das Gemisch **4E,Z/4Z,Z** sowie einer starken schmalen Bande bei 1030 cm^{-1} und dem Fehlen der Absorption bei 2100–2400 cm^{-1} lassen auf die nicht assoziierten P=O- und die P—O—R-Bindungen schließen. Im Raman-Spektrum konnte in beiden Verbindungen eine schwache Bande zwischen 800 und 900 cm^{-1} gefunden werden, die für die Peroxid-Gruppierung spricht⁴⁾, zumal dort keine IR-Absorption zu finden ist.

Die Massenspektren, die sehr unterschiedlich ausfallen, wenn man die Temperatur variiert, weisen den Molekülpeak bei $m/e = 802$ auf, und zeigen im übrigen ähnliche Zerfallsmuster.

Entscheidend für die oben getroffene sterische Zuordnung sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 1 und 2) und die Ergebnisse der Zinkstaubreduktion.

³⁾ J. E. Blackwood, C. L. Glayds, K. L. Loening, A. E. Petarca und J. E. Rush, J. Am. Chem. Soc. 90, 509 (1968).

⁴⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektren und Chemische Konstitution, S. 95, Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955; L. S. Silbert in Organic Peroxides, Vol. II, S. 684, Herausgeber D. Swern, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1971.

Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $4E,E$ in CDCl_3 Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $4E,Z/4Z,Z$ in CDCl_3

Im $^1\text{H-NMR}$ findet man für $4E,E$ in CDCl_3 neben den 30 aromatischen Protonen zwischen $\delta = 7.2$ und 7.8 ppm das Dublett für die je 2 Protonen an C-3 und C-5 bei $\delta = 6.81$ ppm mit $J_{\text{P,H}} = 35$ Hz, ein doppeltes Quartett für die CH_2 -Protonen der OCH_2CH_3 -Gruppe und das Triplet für deren CH_3 -Gruppe bei $\delta = 0.95$ ppm. Das

Gemisch von $4E,Z$ und $4Z,Z$ läßt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr gut mit entsprechenden Zuordnungen (siehe exp. Teil) analysieren, d. h. als aus zwei Einzelspektren zusammengesetzt erkennen, wie einerseits aus den Dubletts um $\delta = 6.8$ ppm, ganz besonders jedoch aus den Triplets der CH_3 -Protonen hervorgeht. Das eine dieser Spektren gehört $4Z,Z$ mit zwei gleichartigen Phosphacyclohexadien-Ringen, das andere $4E,Z$ mit den zwei sterisch verschiedenen Phosphacyclohexadien-Ringen. Aus Modellbetrachtungen unter den weiter unten gegebenen Voraussetzungen (Formeln 5) ergibt sich, daß bei der Z -Konfiguration die OCH_2CH_3 -Gruppe und hiervon besonders der CH_3 -Rest über die Mitte der Phenylringe an C-2 und C-6 gelangen kann. Der dadurch mögliche Anisotropieeffekt sollte bei diesen Stereoisomeren zu einer Verschiebung der Triplett-Signale der CH_3 -Gruppe nach höherem Feld führen. Dieses wurde beobachtet (siehe Abb. 1 und 2). Wir ordnen demnach bei den Verbindungen 4 die Signale entsprechend der Tab. 1 zu.

Tab. 1. Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Isomeren von 4 (CDCl_3)

	3- und 5-H (ppm)	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	CH_3 (ppm)	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)
$4E,E$	6.81	35	0.95	7
$4E,Z$	6.87 6.96	35 35	0.97 0.76	7 7
$4Z,Z$	6.86	35	0.82	7

Auffallend ist auch bei dem Stereoisomeren Z, Z die relative Verschiebung der Signale der Protonen an C-3 und C-5 gegenüber dem E, E -Isomeren nach niedrigerem Feld. Die der „gemischten“ Verbindung verhalten sich analog. Auch dieser Effekt wiederholt sich bei den Hydroxyphosphinsäureestern 5 und wird dort besprochen.

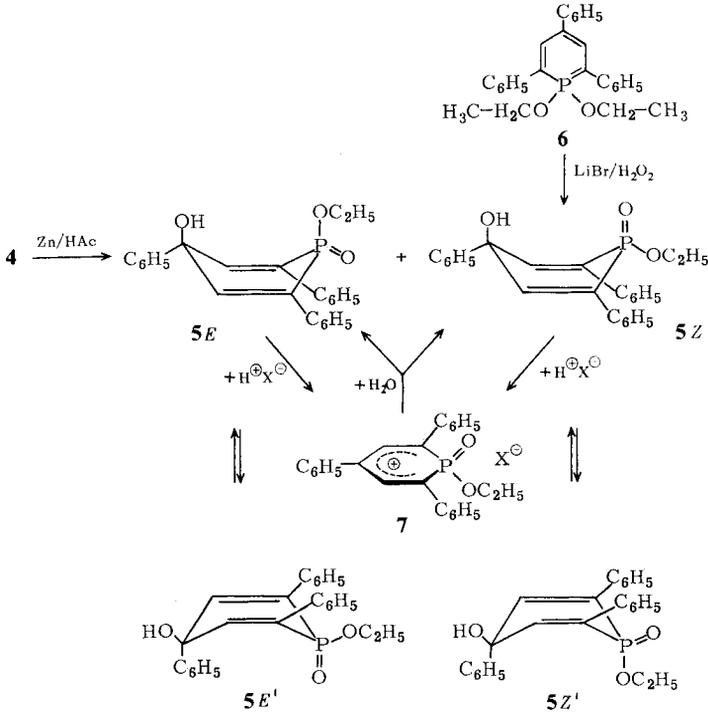
Die Spaltung der Dioxybis(phosphinsäure-äthylester) 4 durch Zinkstaubreduktion zu den Hydroxyphosphinsäure-äthylestern 5

Durch Reduktion der Verbindungen 4 mit Zinkstaub in Eisessig/Acetanhydrid erhält man aus $4E,E$ einen einheitlichen „4“-Hydroxyphosphinsäure-äthylester vom Schmp. $194-196^\circ$ ($5E$). Aus $4E,Z$ und $4Z,Z$ dagegen entsteht ein Gemisch von zwei „4“-Hydroxyphosphinsäure-äthylestern. Es enthält sowohl den eben beschriebenen Ester $5E$ (in kleiner Menge) als auch einen isomeren Ester $5Z$.

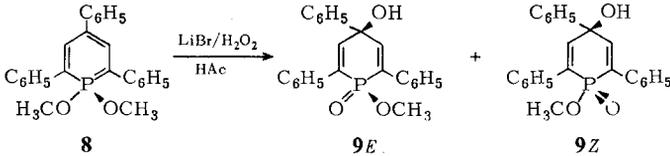
Verbindungen dieser Struktur 5 waren uns bereits bekannt^{*)}: *Städe*⁵⁾ hatte sie bei der oxidativen Hydrolyse von 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen mit Wasserstoffperoxid und Lithiumbromid in Dimethoxyäthan/Eisessig erhalten. Aus 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (8) entsteht hierbei das Gemisch der beiden stereoisomeren

*) Der Beweis, daß keine Addition an C-6 zu einem 1-Phospha-2,4-cyclohexadien-Derivat erfolgt, wurde in Analogie zu den Anmerkungen **) und ***) , S. 1002, durch UV und NMR erbracht.

5) *W. Städe*, Dissertation, Univ. Marburg 1968; *K. Dimroth* und *W. Städe*, *Angew. Chem.* **80**, 966 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 881 (1968).



„4“-Hydroxyphosphinsäure-methylester, aus dem durch fraktionierte Kristallisation die beiden stereisch einheitlichen Verbindungen **9E** und **9Z** kristallisiert erhalten wurden:



In Analogie zu diesen Untersuchungen haben wir aus dem 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) das Gemisch der beiden Hydroxyphosphinsäure-äthylester **5E** und **5Z** hergestellt. An diesen lassen sich die analogen Umwandlungen durchführen wie seinerzeit an den Methylestern **9**: Beide Ester **5E** und **5Z** bilden in Trifluoressigsäure dasselbe Salz mit dem tiefblauen Kation **7**. Bei ihm hat eines der beiden für die Stereoisomerie verantwortlichen Zentren, das tetraedrische C-4-Atom, durch den Übergang in ein trigonales C-Atom seine Asymmetrie verloren^{*)}. Eingießen des blauen Salzes **7** in Wasser führt dann unter Addition von OH an C-4 von „oben“ oder von „unten“ wieder zu einem Gemisch der beiden Hydroxyphosphinsäure-äthylester **5E** und **Z**.

^{*)} Eine andere Möglichkeit für den Verlust der Stereoisomerie bei den Estern der Struktur **9** oder **5** besteht in ihrer Behandlung mit starken Basen. Hierbei wird das Asymmetriezentrum am Phosphoratom, etwa durch Addition und Wiederabspaltung eines OCH_3 -Ions an die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung an **9**, aufgehoben. Aus reinem **9E** oder reinem **9Z** entsteht dann ein Gemisch aus beiden.

Trotz vieler Bemühungen war es uns aber früher nicht gelungen, die beiden kristallisierten Methylester **9** oder ähnliche Ester eindeutig der *E*- oder *Z*-Reihe zuzuordnen.

Wir fanden vor allem sehr deutliche Unterschiede in den IR-Spektren, wobei nur das eine Isomere in Tetrachlorkohlenstoff eine starke breite Bande im Bereich 3250 bis 3260 cm^{-1} aufweist, während das andere Isomere nur eine scharfe OH-Schwingung um 3584 cm^{-1} zeigt. Nachdem Städe⁵⁾ durch Messungen bei verschiedenen Konzentrationen an einer Verbindung dieser Stoffklasse mit günstigen Löslichkeitseigenschaften eindeutig zeigen konnte, daß es sich nicht um eine intramolekulare, sondern um eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung handelt, läßt sich nun anhand mehrerer miteinander in Einklang stehender Argumente zeigen, daß nur die *E*-Ester in Tetrachlorkohlenstoff oder KBr derartige intermolekulare H-Brücken bilden^{5,2)}.

Sterische Zuordnung der Äthylester **5** aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der beiden stereoisomeren Äthylester **5E** und **5Z** in DMSO- d_6 führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie die der Dioxybis(phosphinsäure-äthylester) **4** (Tab. 1). Die hier interessierenden Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5E** und **5Z**

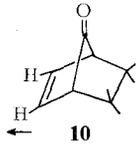
	Schmp.	3-, 5-H (ppm) d	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	$\text{OCH}_2^{\text{a)}$ (ppm)	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	CH_3 (ppm) t	$J_{\text{H-H}}$
5E	194–196°	6.72	35	3.8	10	7	0.94	7
5Z	239–242°	6.76	35	3.72	10	7	0.80	7

a) Doppeltes Quartett.

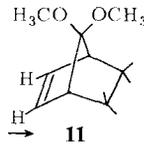
Wiederum sind die chemischen Verschiebungen bei beiden Isomeren verschieden und für die Protonen der OCH_2CH_3 -Gruppe am Phosphor und die der Ringprotonen 3- und 5-H gegenläufig.

Setzt man nun voraus, daß die Konformation für die beiden Stereoisomeren insofern gleichartig ist, als alle drei Phenylreste die *äquatoriale Lage* einnehmen, demnach die Konformationen **5E** und **5Z** und nicht **5E'** und **5Z'** mit einer axialen Lage des Phenylrestes an C-4 die stabilen sind – wofür die Gleichheit aller Kopplungskonstanten spricht –, dann läßt sich eine sinnvolle sterische Zuordnung treffen: Wie Modellbetrachtungen zeigen, kann nur bei der **5Z**-Form die $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ -Gruppe über die Phenylringe an C-2 und C-6 geraten und dadurch eine Hochfeldverschiebung erfahren, wobei der Effekt, wie auch experimentell beobachtet, für die CH_3 - größer als für die CH_2 -Gruppe sein muß*). Dieser Hochfeldverschiebung der CH_2CH_3 -Protonen entspricht die Niedrigfeldverschiebung der 3- und 5-H-Signale. Sie ist auf den Einfluß der axialen =O- bzw. OC_2H_5 -Gruppe zurückzuführen. Ein Vergleich der in ihrer Konformation festgelegten beiden Bicyclen **10** und **11**⁶⁾ paßt sehr gut in die hier entwickelten Vorstellungen:

*) Diese Argumente würden auch für die Konformationen **5E'** und **5Z'** gelten.



10



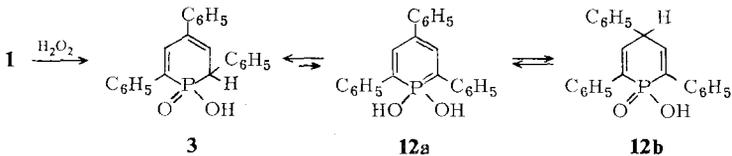
11

$\delta = 6.48$ ppm, entspricht **5Z** $\delta = 5.77$ ppm, entspricht **5E**

Die hier getroffene Zuordnung hat sich für die sterische Zuordnung vieler ähnlich, auch in „2,4,6“-Stellung durch *tert*-Butylgruppen substituierte „4“-Hydroxyphosphinsäureester widerspruchsfrei bewährt, worüber an anderer Stelle zusammenhängend berichtet wird²⁾.

Oxidation von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin mit Wasserstoffperoxid

*Mach*⁷⁾ erhielt bei der Oxidation von 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- λ^3 -phosphorin eine kristallisierte Phosphinsäure, deren Struktur als die der Formel **3** entsprechende Hydrophosphinsäure (*tert*-Butyl anstelle von Phenyl) sichergestellt wurde. In ganz analoger Weise oxidierten wir nun auch 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) in etwa 40proz. Ausbeute zu der analog gebauten, allerdings nicht kristallisiert erhaltenen Hydrophosphinsäure **3** (1-Hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadien).



3

12a

12b

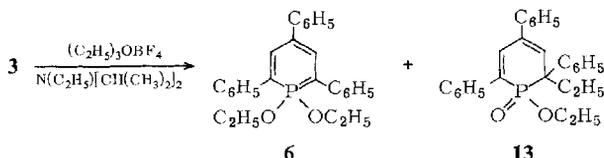
Möglicherweise hängt die schlechte Kristallisationsfähigkeit damit zusammen, daß die Säure **3** in einem Tautomeriegleichgewicht mit **12a** und **b** steht, für deren Vorkommen in Lösung es Hinweise im ¹H-NMR-Spektrum gibt; **3** und **12b** könnten zudem noch in jeweils zwei Stereoisomeren *Z* und *E* auftreten. Die Tautomeren **12a** und **b** sind wahrscheinlich nur in kleinen Mengen im Gleichgewicht vorhanden.

Da **3** nicht rein erhalten werden konnte, wurde auf die direkte analytische und spektroskopische Charakterisierung verzichtet. Typisch ist das Verhalten beim Zusatz von Basen wie Aminen, durch die man stark gelborange fluoreszierende, allerdings nur wenig beständige Lösungen erhält. Die starke Fluoreszenz führen wir auf die Bildung des Anions bzw. Dianions von **12a** zurück.

Alkyliert man in Methylenechlorid mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat unter Zusatz von überschüssigem Äthyl-diisopropylamin, so erhält man zwei dünnschichtchromatographisch trennbare Diäthyl-Derivate, das schon bekannte, durch Quecksilberacetat-Oxidation in Gegenwart von Äthanol⁵⁾ erhältliche stark fluoreszierende 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) mit etwa 10% Ausb. und den Phosphinsäureester **13** mit etwa 30% Ausb., beide Ausbeuten auf ursprünglich eingesetztes **1** bezogen.

⁶⁾ R. K. Bly und R. S. Bly, J. Org. Chem. **28**, 3165 (1963); Privatmitteilung R. Schüttler, Marburg.

⁷⁾ W. Mach, Dissertation, Univ. Marburg 1968.



Die Konstitution von **13** ergibt sich eindeutig aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten, insbesondere dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Wegen der beiden Asymmetriezentren am P- und C-6-Atom sind die Methylenprotonen der Äthoxygruppe am Phosphor und der 6-Äthylgruppe diastereotop, so daß sie bei verschiedenen Feldstärken absorbieren (Näheres siehe exp. Teil).

Übersicht über Oxidationsprodukte der λ^3 -Phosphorine

Während die Autoxidation von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) neben einem bisher noch nicht aufgeklärten Oxidationsprodukt $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$ zu der Dioxybis(phosphinsäure) **2** führt, ergibt die H_2O_2 -Oxidation hauptsächlich eine niedrigere Oxidationsstufe in der Hydrophosphinsäure **3**. Ganz anders verläuft die photochemisch sensibilisierte Oxidation (Singulett-Sauerstoff), wie beim 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- λ^3 -phosphorin nachgewiesen wurde⁸⁾, bei der primär ein 1,4-*endo*-Peroxid entsteht, das sich dann weiter umlagert. Bei allen Oxidationen bilden sich allerdings meist noch viele weitere Oxidationsprodukte, deren Trennung und Strukturermittlung schon deshalb große Schwierigkeiten bereitet, weil es sich vielfach um Derivate ungesättigter cyclischer Phosphorsäuren handelt, die einerseits ähnlich wie die Phosphorsäure unter Wasserabspaltung Polymere bilden können, andererseits auch im ungesättigten System leicht weiter oxidiert werden⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, und dem Leiter ihrer wissenschaftlichen Abteilung, Prof. Dr. A. Steinhöfer, haben wir sehr für die Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

Experimenteller Teil

1) *Luftoxidation von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (1)*: 1.5 g (4.6 mmol) **1** werden in 90 ml nicht luftfreiem und nicht getrocknetem Benzol gelöst und 10–12 d im Dunkeln im offenen Kolben stehengelassen. Mit der Zeit wird die gelbe Lösung dunkelbraun, an der Gefäßwand scheidet sich ein fest haftendes, kristallines Produkt ab, das abgesaugt wird (Fraktion I). Die Benzollösung wird dann i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit wenig Chloroform/Äthanol aufgenommen und die Lösung im Kühlschrank stehengelassen: gelbliche Kristalle (Fraktion II). Beide Fraktionen werden mehrmals aus Äthanol/Chloroform umkristallisiert.

4,4'-Dioxybis(1-hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,5-cyclohexadien) (**2**) (Fraktion I): 58% Ausb., Schmp. 165° (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 7.9–7.3 ppm (m, 30 H); 6.8 (d, 4 H, $J_{\text{P-H}} = 35$ Hz). — UV (Methanol): 245 nm ($\epsilon = 36000$). — IR (Nujol): POH 2280 (w), P=O 1170 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{P}_2$ (746.7) Ber. C 73.98 H 4.86 O 12.86 Gef. C 74.08 H 4.88 O 12.94

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$ (Fraktion II): 22% Ausb., Schmp. 223–226°, in der Struktur noch nicht aufgeklärt.

⁸⁾ K. Dimroth, A. Chatzidakis und O. Schaffer, *Angew. Chem.* **84**, 526 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 506 (1972).

2) *Alkylierung von 2 zu 4E,E, E,Z und Z,Z*: 1.324 g (1.75 mmol) **2** werden unter N₂ in 40 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit 0.57 g (4.5 mmol) Äthyl-diisopropylamin und danach mit 0.76 g (4 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat versetzt. Meist tritt, verursacht durch anwesende Spuren der Phosphinsäure **3**, eine schwach gelbgrüne Fluoreszenz auf. Nach 30 min zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahiert den kristallinen Rückstand portionsweise mit 200 ml Benzol, dampft die Benzollösung ab, nimmt in wenig Chloroform auf und trennt an Kieselgel-Dünnschichtplatten (1 h bei 100° aktiviert) mit Petroläther (60–70°)/Aceton (2:1) als Laufmittel. Man erhält 2 Zonen mit sehr ähnlichen R_F-Werten, so daß zur vollständigen Trennung die Dünnschichtchromatographie (DC) zwei- bis dreimal wiederholt werden muß. Das Produkt mit dem größeren R_F-Wert wird rein erhalten: 0.35 g (25%) **4E,E** vom Schmp. 178–180°. Es läßt sich aus Essigester/Petroläther (60/70°) umkristallisieren. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.8–7.2 ppm (m, 30 H); 6.81 (d, 4 H, J_{P-H} = 35 Hz); 3.81 (2 quart., 4 H, J_{P-H} = 10, J_{H-H} = 7 Hz); 0.95 (t, 6 H, J_{H-H} = 7 Hz). — UV (Methanol): 255 nm (ε = 32000). — IR (Nujol): P=O 1230 (s), P–OC₂H₅ 1030 cm⁻¹ (s).

C₅₀H₄₄O₆P₂ (802.9) Ber. C 74.80 H 5.52 O 11.96 Gef. C 74.66 H 5.55 O 12.13

Die zweite Fraktion der DC ließ sich nicht befriedigend auftrennen. Aus Aceton/Petroläther (60–70°) Schmp. 145–152°, **4E,Z** + **4Z,Z**, Ausb. 0.7 g (50%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.9–7.2 ppm (m, 60 H); 6.96, 6.86, 6.87 (3d, 8 H, J_{P-H} = 35 Hz); 3.78 (6 quart., 8 H); 0.97, 0.82, 0.76 (3t, 12 H, J_{H-H} = 7 Hz). — UV (Cyclohexan): 255 nm (ε = 28000). — IR (Nujol): P=O 1250 (s), P–OC₂H₅ 1030 cm⁻¹ (s).

C₅₀H₄₄O₆P₂ (802.9) Ber. C 74.80 H 5.52 O 11.96 Gef. C 74.71 H 5.51 O 11.97

3) *1-Äthoxy-4-hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl-λ⁵-1-phospha-2,5-cyclohexadien (5)*

a) *Aus 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (6)*: 4.8 mmol (2 g) **6**⁵ in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan werden mit 2.5 g Lithiumbromid, 2 g 30proz. wäbr. Wasserstoffperoxid und 2 g Eisessig 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die intensive grüne Fluoreszenz von **6** ist am Ende der Reaktion fast vollständig verschwunden. Man verdünnt nun auf 250 ml mit Chloroform, wäscht mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat säurefrei, trocknet mit Calciumchlorid, dampft i. Vak. ab, nimmt mit wenig Chloroform auf und läßt kristallisieren: 0.54 g (30%) **5Z** vom Schmp. 239–242°. Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand in wenig Aceton gelöst. Petroläther (60–70°) wird bis zur beginnenden Trübung zugegeben, wobei **5E** verunreinigt mit Spuren **5Z** auskristallisiert. Das einheitliche Stereoisomere ist nur durch DC an Kieselgel zu erhalten (Laufmittel Petroläther 60–70°/Essigester/Äthanol 7:2:1). **5E** hat einen um ca. 10% größeren R_F-Wert.

b) *5E aus 4E,E durch Reduktion mit Zink*: 500 mg **4E,E** in 80 ml Eisessig werden mit 10 ml Acetanhydrid und 1.5 g Zinkstaub 2 d bei Raumtemp. gerührt. Aus der anfangs klaren Lösung beginnt sich langsam ein milchig-weißer Niederschlag abzuschneiden. Man gibt Chloroform bis zu einem Gesamtvolumen von 250 ml zu, erwärmt schwach, filtriert, wäscht den Rückstand nochmals mit Chloroform und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Dann nimmt man mit wenig Chloroform oder Aceton auf und kristallisiert durch vorsichtiges Zugeben von Petroläther (60–70°): Ausb. 0.42 g (85%) vom Schmp. 194–196°. — ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7.8–7.2 ppm (m, 15 H); 6.72 (d, 2 H, J_{P-H} = 35 Hz); 6.77 (s, 1 H, OH); 3.8 (2 quart., 2 H, J_{P-H} = 10, J_{H-H} = 7 Hz); 0.94 (t, 3 H, J_{P-H} = 7 Hz). — IR (Nujol): OH 3260, P=O 1180–1195, P–OC₂H₅ 1030 cm⁻¹.

C₂₅H₂₃O₃P (402.5) Ber. C 74.61 H 5.76 Gef. C 74.28 H 5.99

c) *5Z bzw. 5E aus 4Z,Z und 4E,Z durch Zn-Reduktion*: Analog b) wird das Isomerenmisch **4E, Z/4Z,Z** in Eisessig/Acetanhydrid mit Zinkstaub reduziert. Die filtrierte Chloroformphase wird bis zu einer leichten Trübung eingedampft. Im Kühlschrank erhält man

320 mg (64%) **5Z** als fasrige Kristalle, Schmp. 239–242°. — $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 7.8\text{--}7.2$ ppm (m, 15 H); 6.76 (d, 2 H, $J_{\text{P-H}} = 35$ Hz); 6.76 (s, 1 H, OH); 3.72 (2 quart., 2 H, $J_{\text{P-H}} = 10$, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz); 0.8 (t, 3 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz). — IR (Nujol): OH 3200, P=O 1188 bis 1195, P–OC₂H₅ 1030 cm^{-1} .

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (402.5) Ber. C 74.61 H 5.76 Gef. C 74.87 H 5.84

Die Mutterlauge aus c) wird analog zu a) eingedampft und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Mit Petroläther (60–70°) wird vorsichtig **5E** ausgefällt, das auch hier leicht mit **5Z** verunreinigt ist. (Exakte Trennung nur durch DC). Ausb. 60 mg (12%), spektroskopische Daten siehe 3 b).

Isomerisierung der Hydroxyphosphinsäure-äthylester 5E und Z: 10 mg **5Z** vom Schmp. 239–242° werden in einem trockenen Kölbchen in 1 ml Trifluoressigsäure gelöst (tiefblaue Lösung). Man gibt 3 ml Wasser zu, wodurch die Farbe sofort verschwindet, nimmt mit Chloroform auf und vergleicht die Dünnschichtchromatogramme mit dem Ausgangsprodukt und **5E** an Kieselgel mit Petroläther (60–70°)/Essigester/Äthanol (7:2:1) als Laufmittel. Man findet hierbei zwei in ihren R_F -Werten deutlich unterscheidbare Verbindungen, die mit den R_F -Werten von **5E** und **5Z** übereinstimmen. UV-Spektroskopie beweist, daß es sich um die 1-Phospha-2,5- und nicht -2,4-cyclohexadien-Derivate handelt; sie absorbieren um 255 nm und nicht um 350 nm (in Methanol). Die R_F -Werte unterscheiden sich stark — der von **5E** ist etwa 10% größer als von **5Z** —, so daß der Nachweis der Isomerisierung eindeutig ist. Dadurch ist auch die präparative Trennung durch DC möglich (siehe oben).

1-Hydroxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadien (3): 1.5 g **1** (4.65 mmol) werden in 40 ml Benzol und 120 ml Aceton mit 8 ml 30proz. wäbr. Wasserstoffperoxid 20 min intensiv gerührt, wobei alles **1** verbraucht wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. unter Zugabe von Benzol zum Übertreiben von Wasser und Wasserstoffperoxid trocknet man bei Raumtemp. im Ölvakuum, bis ein fester, pulverisierbarer Rückstand verbleibt, Ausb. ca. 40%.

Alkylierung von 3: Man löst den Rückstand in trockenem Dichlormethan unter N₂ und gibt unter Rühren 1.69 g (13 mmol) Äthyl-diisopropylamin zu, wobei eine intensive gelborange Fluoreszenz auftritt, die nach Zusatz von 2.28 g (12 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat tiefgrün wird. Nach 40 min dampft man i. Vak. ab, löst den Rückstand in wenig Chloroform und trennt über präparative DC-Platten an Kieselgel mit Petroläther (60–70°)/Aceton (5:2) als Laufmittel. An der Front läuft 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**), identisch mit der von *Sträde*⁵⁾ hergestellten Verbindung: 160 mg (10%), Schmp. 106°. Die Hauptfraktion mit einem um etwa 40% kleineren R_F -Wert, die blau unter der UV-Lampe fluoresziert, ist 1-Äthoxy-6-äthyl-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -1-phospha-2,4-cyclohexadien (**13**), aus Essigester/Petroläther 460 mg (30%) vom Schmp. 161–163°. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.0$ bis 7.0 ppm (m, 16 H); 6.68 (2 d, 1 H, $J_{\text{P-H}} = 21$, $J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 3-H); 3.7 (2 quart., 1 H, $J_{\text{P-H}} = 17$, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, ein H von POCH₂); 3.18 (2 quart., 1 H, $J_{\text{P-H}} = 17$, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, ein H von POCH₂); 2.68 (quart., 1 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, ein H der CH₂-Gruppe); 2.58 (quart., 1 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, ein H der CH₂-Gruppe); 1.0 (t, 3 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, CCH₃); 0.87 (t, 3 H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, OCCH₃). — UV (Methanol): 325 nm ($\epsilon = 3150$), 232 (8700). — IR (KBr): P=O 1220 (s), P–OC₂H₅ 1030 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (414.5) Ber. C 78.42 H 6.57 Gef. C 77.72 H 6.61