

1-Aryl-1-heterosubstituierte λ^5 -Phosphorine durch Arylierung von λ^3 -Phosphorinen mit Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Nucleophilen

Ortwin Schaffer¹⁾ und Karl Dimroth*

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

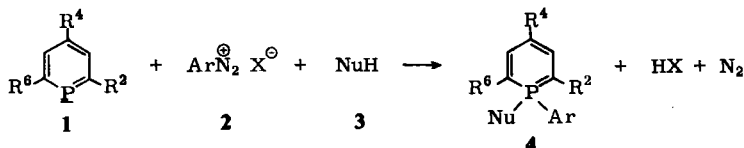
Eingegangen am 17. März 1975

Bei der Umsetzung von 2,4,6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorinen mit Aryldiazonium-tetrafluoroboraten in Acetonitril oder Dimethoxyäthan entstehen 1-Aryl-1-fluor- λ^5 -phosphorine **4** (Nu = F). In Gegenwart von Alkoholen und Phenolen bilden sich 1-Alkoxy(bzw. 1-Aryloxy)-1-aryl- λ^5 -phosphorine **4** (Nu = OR), in Gegenwart von Wasser 1,1'-Oxybis(1-aryl- λ^5 -phosphorine) **10**. Letztere können durch nucleophile Verdrängung mit Alkoholen oder Phenolen ebenfalls in 1-Alkoxy-(bzw. 1-Aryloxy)-1-aryl- λ^5 -phosphorine **4** (Nu = OR) übergeführt werden; mit Alkanthiolen in Gegenwart von Lewis-Säuren entstehen nach dem ersten Verfahren nicht zugängliche 1-Alkylthio-1-aryl- λ^5 -phosphorine **11** (Nu = SR). Der Mechanismus wird insbesondere im Zusammenhang mit einigen beobachteten, unerwarteten Reaktionsprodukten diskutiert.

Synthesis of 1-Aryl-1-hetero-substituted λ^5 -Phosphorins by Arylation of λ^3 -Phosphorins with Aryldiazonium Salts in the Presence of Nucleophiles

2,4,6-Trisubstituted λ^3 -phosphorins react in acetonitrile or dimethoxyethane with aryldiazonium tetrafluoroborates to give 1-aryl-1-fluoro- λ^5 -phosphorins **4** (Nu = F). In the presence of alcohols or phenols 1-alkoxy (or 1-aryloxy)-1-aryl- λ^5 -phosphorins **4** (Nu = OR) are produced; in the presence of water 1,1'-oxybis(1-aryl- λ^5 -phosphorins) **10** are formed. The latter can also be transformed into 1-alkoxy(or 1-aryloxy)-1-aryl- λ^5 -phosphorins **4** (Nu = OR) by nucleophilic displacement with alcohols or phenols. With alkanthiols in the presence of Lewis acids 1-alkylthio-1-aryl- λ^5 -phosphorins **11** (Nu = SR) are produced, which are inaccessible by the former method. The mechanism is discussed especially in connection with some unexpected products which were observed.

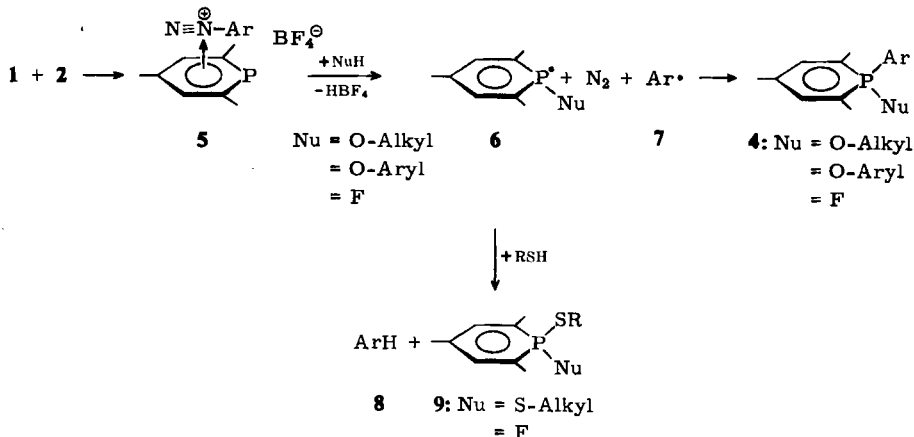
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie der Phosphorine²⁾ fanden wir, daß λ^3 -Phosphorine **1** mit Aryldiazoniumsalzen **2** in Gegenwart von Nucleophilen **3**, wie Alkoholen oder Phenolen, in meist guten Ausbeuten λ^5 -Phosphorine **4** mit dem Arylrest und dem Nucleophil am Phosphor bilden.



¹⁾ O. Schaffer, zum Teil aus der Dissertation Univ. Marburg 1973; O. Schaffer und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **84**, 1146 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1091 (1972).

²⁾ K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973).

Der Mechanismus der Reaktion ist nicht geklärt. Während der Reaktion läßt sich zwar ein starkes ESR-Signal mit einer Dublettaufspaltung von etwa 23.4 Gauß, jedoch ohne Hyperfeinstruktur, beobachten, das für das Auftreten eines λ^3 - oder λ^5 -Phosphorin-Kationradikals^{3,4)} oder ein radikalisches Additionsprodukt⁵⁾ an das λ^3 -Phosphorin spricht, aber es ist nicht gesichert, ob es sich hierbei um ein Zwischen- oder Nebenprodukt der Umsetzung handelt. Nach unserer Meinung besteht der erste Schritt darin, daß sich zwischen dem elektronenreichen λ^3 -Phosphorin als Donor und dem Aryldiazonium-Kation als Acceptor ein charge-transfer-Komplex **5** bildet. Da aber die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung auch von der Nucleophilie des Alkohols abhängig ist – sie ist z. B. bei gleichem λ^3 -Phosphorin und Diazoniumsalz in Acetonitril mit Äthanol deutlich größer als mit 2-Chloräthanol –, halten wir es für wahrscheinlich, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Nucleophil an dem durch die charge-transfer-Komplexbildung positivierten Phosphoratom angreift, wobei unter Ablösen von N_2 das Phosphorin-Radikal **6** sowie das Aryl-Radikal **7** gebildet werden, die sich schließlich zum Endprodukt **4** vereinigen. Für einen solchen Verlauf spricht auch, daß Phenole erst nach Zusatz von etwas Natriumacetat zu dem 1-Aryl-1-aryloxy- λ^5 -phosphorin reagieren. In Gegenwart von Alkanthiol und Natriumacetat tritt keine Arylierung ein, sondern es entsteht – wahrscheinlich durch eine Wasserstoffübertragung vom Thiol auf das Aryl-Radikal unter Bildung von **8** und des Alkylthio-Radikals bzw. -Anions – das 1,1-Bis-(alkylthio)- λ^5 -phosphorin **9** (Nu = S-Alkyl). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Methanol neben Methanthiol erhält man neben dem 1,1-Bis(methylthio)- λ^5 -phosphorin **9** wenig 1-Aryl-1-methoxy- λ^5 -phosphorin **4a**; 1-Methoxy-1-methylthio- λ^5 -phosphorin konnten wir bisher nicht in dem Reaktionsgemisch finden.



Läßt man das λ^3 -Phosphorin in Acetonitril oder besser in Dimethoxyäthan nur mit dem Aryldiazonium-tetrafluorborat allein – also ohne Zusatz von Alkohol oder Phenol – reagieren, dann erhält man 1-Aryl-1-fluor- λ^5 -phosphorine **4** (Nu = F). In diesem Fall

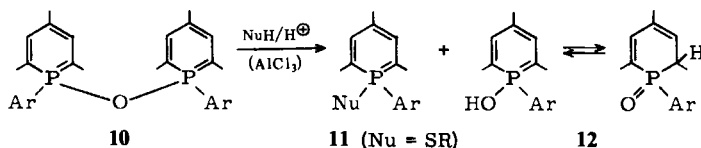
³⁾ K. Dimroth, N. Greif, H. Perst und W. Steuber, *Angew. Chem.* **79**, 58 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 85 (1967); K. Dimroth, *Chimie Organique du Phosphore*, Paris 1969: Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci. **1970**, No. 182, 139 [*C. A.* **74**, 22926m (1971)].

⁴⁾ K. Dimroth und H. Weber, unveröffentl.

⁵⁾ G. Griller, K. Dimroth, T. M. Fyles und K. U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, eingereicht.

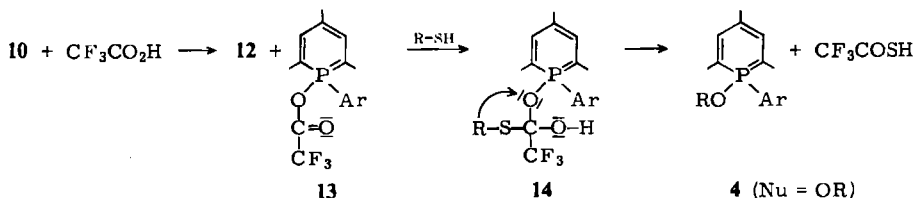
wird also das aus dem BF_4^- -Ion stammende Fluor-Ion als Nucleophil an das Phosphoratom addiert, wobei gleichzeitig das Lösungsmittel als Lewis-Base das BF_3 aufnimmt. In Gegenwart von Äthanthiol findet auch hier eine Addition des Thiolrestes zu 1-Äthylthio-1-fluor- λ^5 -phosphorin **9** ($\text{Nu} = \text{F}$) statt; zugleich entsteht auch etwas 1-Aryl-1-fluor- λ^5 -phosphorin **4** ($\text{Nu} = \text{F}$)^{*)}.

Von besonderem präparativen Interesse ist auch der Reaktionsablauf in Gegenwart von Wasser. Hier isoliert man unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen die 1,1'-Oxybis(1-aryl- λ^5 -phosphorine) **10**, wobei als Nucleophil das Wasser addiert wird. Mit diesen Verbindungen **10** lassen sich in Analogie zu früheren Arbeiten über 1-alkyl-substituierte 1,1'-Oxybis(λ^5 -phosphorine)⁶⁾ in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren durch nucleophile Verdrängung des 1-Aryl-1-oxo-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien-Derivates **12** nun auch, nach den bisherigen Verfahren nicht zugängliche 1-arylierte λ^5 -Phosphorine vom Typ **11** ($\text{Nu} = \text{SR}$) erhalten. Auch λ^5 -Phosphorine mit 1-Aryl- und 1-Phenoxy-Resten wurden auf diesem Wege hergestellt.



Der Verlauf dieser nucleophilen Verdrängung wurde schon früher so gedeutet, daß sich das Proton oder die Lewis-Säure an einen der beiden λ^5 -Phosphorinreste addiert, wodurch dessen Phosphoratom so stark positiviert wird, daß jetzt auch ein schwaches Nucleophil im Sinne der durch die Formel **10**–**12** wiedergegebenen Reaktion angreifen kann.

Sehr überraschend ist der Verlauf der Reaktion von **10** mit Äthanthiol, wenn man statt der Lewis-Säuren Aluminium- oder Zinkchlorid Trifluoressigsäure einsetzt. Während im ersten Fall erwartungsgemäß das 1-Äthylthio-1-aryl- λ^5 -phosphorin **11** ($\text{Nu} = \text{SC}_2\text{H}_5$) entsteht, wird mit Trifluoressigsäure und Äthanthiol nur das 1-Äthoxy-1-aryl- λ^5 -phosphorin **4** ($\text{Nu} = \text{OC}_2\text{H}_5$) isoliert. Warum mit Trifluoressigsäure, wie auch schon früher⁷⁾



bei nucleophilen Verdrängungsreaktionen von 1,1-Bis(dialkylamino)- λ^5 -phosphorinen mit Thiolen beobachtet, ein Austausch des S-Atoms gegen ein O-Atom eintritt, ist schwer zu verstehen. Wir halten es für möglich, daß sich wegen der energetisch viel günstigeren

^{*)} Die Abhängigkeit der relativen Ausbeuten von **9** und **4** von der Konzentration an Äthanthiol wurde nicht untersucht.

⁶⁾ A. Hettche und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 829.

⁷⁾ H. Kanter, *Dissertation Univ. Marburg 1973.*

P–O- anstatt P–S-Bindung zunächst das gemischte Anhydrid **13** bildet, das dann mit dem Thiol am stark positivierten Kohlenstoffatom des Trifluoracetylrestes zu **14** reagiert, aus dem schließlich unter Wanderung des Alkylrestes vom S-Atom an das O-Atom **4** entsteht. Eine dieser Umlagerung analoge Reaktion haben wir in der Literatur nicht gefunden.

Schließlich beobachteten wir bei den hier beschriebenen Arylierungsreaktionen bei einigen Phosphorinen auch Arylierungen im 4-Arylrest des Phosphorheterocyclus. Da diese Arylierungsreaktionen aber erst an den bereits fertig gebildeten λ^5 -Phosphorinen stattfinden, muß es sich um Folgeprodukte der hier beschriebenen Reaktionen handeln. Auf diese Arylierungen soll daher erst in der anschließenden Arbeit⁸⁾ eingegangen werden.

Die Tabelle enthält die nach den hier beschriebenen Reaktionen erhaltenen λ^5 -Phosphorine.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn *Hans Kaletsch* danken wir für seine sorgfältige Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, unkorrigiert. – $^1\text{H-NMR}$: Varian Gerät S 60 T und XL-100-15, δ -Werte in ppm, TMS innerer Standard. – $^{31}\text{P-NMR}$: Varian XL-100-15, δ -Werte in ppm, 85proz. H_3PO_4 als äußerer Standard. – UV-Spektren: Beckman-Acta-V-Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT 711 mit Rechner Varian-Spektrosystem oder Atlas CH 4. – Dünnschicht- oder Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck) verschiedener Aktivitätsstufen.

Die verwendeten λ^3 -Phosphorine wurden nach Märkl⁹⁾ aus den entsprechenden Pyryliumsalzen mit Phosphoniumjodid erhalten.

Allgemeine Darstellung der 1-Alkoxy(bzw. 1-Aryloxy)-1-aryl- λ^5 -phosphorine **4** (Methode A)

Zu einer Lösung von 1 mmol λ^3 -Phosphorin und 5 bis 10 mmol Alkohol (bzw. Phenol und etwas festem Natriumacetat) in ca. 25 ml trockenem Benzol wird portionsweise 1 mmol an festem Diazoniumsalz gegeben. Fast augenblicklich setzt Reaktion unter N_2 -Abspaltung ein. Aus der Reaktionslösung läßt sich mittels Schichtchromatographie an Kieselgel das entsprechende 1-Alkoxy(bzw. 1-Aryloxy)-1-aryl- λ^5 -phosphorin **4** isolieren. Als Laufmittel haben sich Benzol/Petroläther (60–70°C)-Gemische (2:1) bewährt. Umkristallisation der meist tiefenfarbigen λ^5 -Phosphorine **4** gelingt fast immer mit Methanol bzw. Äthanol. In einigen Fällen erwies sich Acetonitril als günstiger.

1-Methoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin (4a) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 3.41 ppm (3H, d, $J_{\text{P-H}}$ = 13 Hz); 6.8–7.5 (20H, m); 8.03 (2H, d, $J_{\text{P-H}}$ = 30 Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): δ = –36.5 ppm. – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 426, 313, 273 nm (ϵ = 18800, 22500, 20200). – MS: m/e = 432.

1-Äthoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin (4b) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.02 ppm (3H, t, $J_{\text{H-H}}$ = 7 Hz); 3.50 (2H, oct., $J_{\text{H-H}}$ = 7, $J_{\text{P-H}}$ = 9 Hz); 6.7–7.6 (20H, m); 8.12 (2H, d, $J_{\text{P-H}}$ = 31 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 425, 312, 273 nm (ϵ = 18200, 23100, 11600). – MS: m/e = 446.

⁸⁾ O. Schaffer und K. Dimroth, Chem. Ber. **108**, 3281 (1975), nachstehend.

⁹⁾ G. Märkl, Angew. Chem. **78**, 907 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 846 (1966).

1-Isopropoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin (4c) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.04$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 4.17 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz); 6.5–7.6 (20H, m); 8.08 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 432, 315, 280$ nm ($\epsilon = 17700, 19400, 18000$). – MS: $m/e = 460$.

1,2,4,6-Tetraphenyl-1-propoxy- λ^5 -phosphorin (4d) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.75$ ppm (3H, t, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.50 (2H, m); 3.50 (2H, sext., $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 9$ Hz); 6.7–7.8 (20H, m); 8.22 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 429, 316, 278$ nm ($\epsilon = 17700, 18500, 15900$). – MS: $m/e = 460$.

1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4e) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.64$ ppm (3H, s); 3.13 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 13$ Hz); 7.9–8.8 (19H, m); 8.10 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): $\delta = -36.6$ ppm. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 425, 314, 275$ nm ($\epsilon = 20100, 23200, 20000$). – MS: $m/e = 446$.

1-Methoxy-1-(p-methoxyphenyl)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4f) (aus Äthanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.90$ ppm (3H, s); 3.20 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 13$ Hz); 6.4–7.7 (19H, m); 8.22 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): $\delta = -36.5$ ppm. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 428, 316, 274$ nm ($\epsilon = 17900, 20300, 17700$). – MS: $m/e = 462$.

1-(p-Chlorphenyl)-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4g) (aus Äthanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.02$ ppm (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 13$ Hz); 6.5–7.58 (19H, m); 7.98 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): $\delta = -36.7$ ppm. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 426, 312, 278$ nm ($\epsilon = 15800, 19500, 18300$). – MS: $m/e = 466$.

1-Äthoxy-1-(p-chlorphenyl)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4h) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$ ppm (3H, t, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz); 3.52 (2H, oct., $J_{\text{H-H}} = 6.5$, $J_{\text{P-H}} = 8$ Hz); 6.7–7.7 (19H, m); 8.12 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 428, 309, 279$ nm ($\epsilon = 18200, 22400, 21200$). – MS: $m/e = 480$.

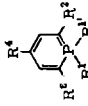
1-Cyclohexyloxy-1-(p-methoxyphenyl)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4i) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.9$ –1.9 ppm (10H, m); 2.90 (3H, s); 3.97 (1H, m); 6.3–7.8 (19H, m); 8.14 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 430, 318, 278$ nm ($\epsilon = 16600, 17300, 15700$). – MS: $m/e = 530$.

1-Methoxy-1-(p-nitrophenyl)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4j) (aus Acetonitril umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.05$ ppm (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 14$ Hz); 6.8–7.6 (19H, m); 8.07 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): $\delta = -34.8$ ppm. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 492, 315, 260$ nm ($\epsilon = 17000, 22300, 21400$). – MS: $m/e = 477$.

2,4,6-Tri-tert-butyl-1-methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)- λ^5 -phosphorin (4k) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.08$ ppm (18H, s); 1.38 (9H, s); 1.78 (3H, s); 3.04 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 14$ Hz); 7.6–8.1 (3H, m); 7.48 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 35$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 370, 263$ nm ($\epsilon = 8700, 16600$). – MS: $m/e = 431$.

2,6-Di-tert-butyl-1-methoxy-1,4-diphenyl- λ^5 -phosphorin (4l) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.12$ ppm (18H, s); 3.03 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 13$ Hz); 7.1–7.7 (10H, m); 8.0 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 318, 223, 202$ nm ($\epsilon = 22600, 22900, 22700$). – MS: $m/e = 392$.

4-Benzyl-1-methoxy-2,6-diphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4m) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.65$ ppm (3H, s); 3.03 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 12$ Hz); 3.94 (2H, s); 6.5–7.9 (19H, m); 7.66 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 30$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 425$ nm ($\epsilon = 12200$). – MS: $m/e = 460$.

Tab. Dargestellte λ^5 -Phosphorine

| R ¹ | R ^{1'} | R ² = R ⁶ | R ⁴ | Darst.- Methode ^{a)} | Schmp. (°C) | Ausb. (%) ^{b)} | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse | |
|----------------|--|---|---|----------------------------------|----------------|----------------------------|--|--------------------------|--------------|
| | | | | | | | | C | H |
| 4a | OCH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 135 | 47 | C ₃₀ H ₂₅ OP (432.5) | Ber. 83.30 Gef. 83.05 | 5.83 5.90 |
| b | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A, C | 126–127 | 48 | C ₃₁ H ₂₇ OP (446.5) | Ber. 83.38 Gef. 82.78 | 6.09 6.04 |
| c | OCH(CH ₃) ₂ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 158–160 | 40 | C ₃₂ H ₂₉ OP (460.7) | Ber. 83.44 Gef. 83.31 | 6.36 6.30 |
| d | OC ₃ H _{7-n} | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 123–124 | 53 | C ₃₂ H ₂₉ OP (460.7) | Ber. 83.44 Gef. 83.51 | 6.36 6.31 |
| e | OCH ₃ | C ₆ H ₄ CH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | A | 121–123 | 33 | C ₃₁ H ₂₇ OP (446.5) | Ber. 83.38 Gef. 83.06 | 6.09 6.13 |
| f | OCH ₃ | C ₆ H ₄ OCH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | A | 147–149 | 59 | C ₃₁ H ₂₇ O ₂ P (462.5) | Ber. 80.49 Gef. 80.58 | 5.88 5.94 |
| g | OCH ₃ | C ₆ H ₄ Cl(4) | C ₆ H ₅ | A | 159–161 | 72 | C ₃₀ H ₂₄ ClOP (467.0) | Ber. 77.17 Gef. 77.18 | 5.18 5.19 |
| h | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₄ Cl(4) | C ₆ H ₅ | A | 149–151 | 64 | C ₃₁ H ₂₆ ClOP (481.0) | Ber. 77.40 Gef. 77.46 | 5.45 5.45 |
| i | OC ₆ H ₁₁ | C ₆ H ₄ OCH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | A | 171–172 | 24 | C ₃₆ H ₃₅ O ₂ P (530.7) | Ber. 81.48 Gef. 81.36 | 6.65 6.59 |
| j | OCH ₃ | C ₆ H ₄ NO ₂ (4) | C ₆ H ₅ | A | 191–193 | 58 | C ₃₀ H ₂₄ NO ₃ P (477.5) | Ber. 75.47 Gef. 75.38 | 5.06 5.05 |
| k | OCH ₃ | C ₆ H ₃ -2-CH ₃ -4-NO ₂ | C(CH ₃) ₃ | A | 125 | 49 | C ₂₅ H ₃₈ NO ₃ P (431.6) | Ber. 69.58 Gef. 69.53 | 8.87 8.77 |
| l | OCH ₃ | C ₆ H ₅ | C(CH ₃) ₃ | A | 137–139 | 36 | C ₂₆ H ₃₃ OP (392.5) | Ber. 79.56 Gef. 79.43 | 8.42 8.36 |
| m | OCH ₃ | C ₆ H ₄ CH ₃ (4) | CH ₂ C ₆ H ₅ | A | 138–140 | 8 | C ₃₃ H ₂₉ OP (460.5) | Ber. 83.45 Gef. 82.86 | 6.35 6.17 |
| n | OCH ₃ | C ₆ H ₄ CH ₃ (4) | CH ₃ | A | 134–136 | 24 | C ₂₆ H ₂₅ OP (384.5) | Ber. 81.22 Gef. 80.83 | 6.55 6.48 |
| o | OCH ₂ C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 144–146 | 20 | C ₃₇ H ₃₁ OP (522.6) | Ber. 85.03 Gef. 84.92 | 5.98 5.86 |

Tab. (Fortsetzung)

| | R ¹ | R ^{1'} | R ² = R ⁶ | R ⁴ | Darst.- Methode ^{a)} | Schmp. (°C) | Ausb. (%) ^{b)} | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H |
|----|---|---|---------------------------------|---|----------------------------------|----------------|----------------------------|---|------------------------------------|
| p | OCH ₂ -CH=CH ₂ | C ₆ H ₄ CH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 95-97 | 19 | C ₃₃ H ₃₀ OP (472.6) | Ber. 83.86 6.20 Gef. 83.57 6.09 |
| q | OCH ₂ -CH=CH ₂ | C ₆ H ₃ -2-CH ₃ -4-NO ₂ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 140-142 | 30 | C ₃₃ H ₂₈ NO ₃ P (517.6) | Ber. 76.58 5.45 Gef. 76.49 5.31 |
| r | OCH ₂ -CH=CH ₂ | C ₆ H ₃ -2-CH ₃ -4-NO ₂ | C ₆ H ₅ | CH ₂ C ₆ H ₅ | A | 126-128 | 38 | C ₃₄ H ₃₀ NO ₃ P (531.6) | Ber. 76.82 5.69 Gef. 76.38 5.62 |
| s | OC ₆ H ₄ CH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C A(+Base) | 173-175 | 31 | C ₃₆ H ₂₉ OP (508.6) | Ber. 85.02 5.75 Gef. 84.61 5.77 |
| t | OC ₆ H ₂ (CH ₃) ₂ (-2,4,6) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C | 213-215 | 86 | C ₃₈ H ₃₃ OP (536.7) | Ber. 85.05 6.20 Gef. 84.70 6.13 |
| u | F | C ₆ H ₄ CH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 130-132 | 41 | C ₃₀ H ₂₄ FP (434.5) | Ber. 82.92 5.57 Gef. 82.60 5.57 |
| v | F | C ₆ H ₄ CH ₃ (4) | C ₆ H ₅ | CH ₂ C ₆ H ₅ | A | 107-109 | 14 | C ₃₁ H ₂₆ FP (448.5) | Ber. 83.01 5.84 Gef. 82.73 5.63 |
| w | F | C ₆ H ₃ -2-CH ₃ -4-NO ₂ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 130-132 | 46 | C ₃₀ H ₂₃ FNO ₂ P (479.5) | Ber. 75.15 4.83 Gef. 74.85 4.82 |
| 9a | SCH ₃ | SCH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A(+Base) | 147-148 | 28 | C ₂₅ H ₂₃ PS ₂ (418.6) | Ber. 71.74 5.54 Gef. 71.58 5.49 |
| b | SC ₂ H ₅ | SC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A(+Base) | 103-105 | 19 | C ₂₇ H ₂₇ PS ₂ (446.6) | Ber. 72.61 6.09 Gef. 72.29 6.03 |
| c | F | SC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | A | 93-95 | 21 | C ₂₅ H ₂₂ FPS (404.5) | Ber. 74.23 5.48 Gef. 74.24 5.53 |
| 11 | SC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | B | 82-84 | 53 | C ₃₁ H ₂₇ PS (462.5) | Ber. 80.49 5.88 Gef. 79.84 5.78 |

^{a)} Methode A: Durch direkte nucleophile Arylierung (1 → 4). Methode B: Darstellung aus den Verbindungen 10 durch nucleophile Verdrängung in Gegenwart von Aluminium- oder Zinkchlorid. Methode C: Aus 10 durch nucleophile Verdrängung in Gegenwart von Trifluoressigsäure.

^{b)} Die Ausbeuten beziehen sich stets auf die reinen, nach Chromatographieren an Kieselgel und Umkristallisieren erhaltenen Substanzen. Sie wurden in keinem Fall zu optimieren versucht.

1-Methoxy-4-methyl-2,6-diphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4n) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.67$ ppm (3 H, s); 2.36 (3 H, s); 3.17 (3 H, d, $J_{\text{P-H}} = 13$ Hz); 6.5–7.7 (15 H, m); 7.9 (1 H, s). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 426$ nm ($\epsilon = 20900$). – MS: $m/e = 384$.

1-Benzoyloxy-2,4,6-triphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4o) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.17$ ppm (3 H, s); 4.59 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 8$ Hz); 6.8–7.8 (26 H, m). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 431, 311$ nm ($\epsilon = 7200, 9300$). – MS: $m/e = 522$.

1-Allyloxy-2,4,6-triphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4p) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.83$ ppm (3 H, s); 4.06 (2 H, m); 5.09 (2 H, m); 5.80 (1 H, m); 6.6–7.7 (19 H, m); 8.01 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 31$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 428, 318, 265$ nm ($\epsilon = 11600, 13800, 14800$). – MS: $m/e = 472$.

1-Allyloxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4q) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.91$ ppm (3 H, s); 4.02 (2 H, m); 5.07 (2 H, m); 5.83 (1 H, m); 6.8–7.7 (18 H, m); 8.06 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 417, 313, 269$ nm ($\epsilon = 16000, 22000, 24100$). – MS: $m/e = 517$.

1-Allyloxy-4-benzyl-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (4r) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.78$ ppm (3 H, s); 3.90 (2 H, s); 4.01 (2 H, m); 5.03 (2 H, m); 5.81 (1 H, m); 6.7–7.8 (18 H, m); 7.79 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 31$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 418, 262$ nm ($\epsilon = 18700, 26700$). – MS: $m/e = 531$.

1,2,4,6-Tetraphenyl-1-(p-tolyloxy)- λ^5 -phosphorin (4s) (aus Äthanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.94$ ppm (3 H, s); 6.6–8.0 (24 H, m); 8.05 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 31$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 420, 306, 278$ nm ($\epsilon = 15500, 17500, 18300$). – MS: $m/e = 508$.

Darstellung der 1-Aryl-1-aryloxy- λ^5 -phosphorine 4s und 4t (Methode C)

1 mmol **10** in ca. 30 ml Benzol wird mit 3 bis 5 mmol des entsprechenden Phenols versetzt und mehrere h bei Raumtemp. gerührt. Langsam bilden sich die gewünschten 1-Aryl-1-aryloxy- λ^5 -phosphorine als gelbe, stark fluoreszierende Verbindungen. Man kann die Reaktion erheblich beschleunigen, wenn man einige Tropfen Trifluoressigsäure zugibt. Die λ^5 -Phosphorine werden schichtchromatographisch an Kieselgel abgetrennt und umkristallisiert.

1,2,4,6-Tetraphenyl-1-(p-tolyloxy)- λ^5 -phosphorin (4s) (aus Äthanol umkristallisiert): Spektroskopische Daten s. oben.

1-(Mesityloxy)-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin (4t) (aus Äthanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.9$ ppm (6 H, s); 2.1 (3 H, s); 6.5–7.4 (22 H, m); 7.91 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 418, 311, 268$ nm ($\epsilon = 12300, 18600, 16800$). – MS: $m/e = 536$.

1,1'-Oxybis(1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin) (10): 324 mg (1 mmol) 2,4,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorin werden in einem Gemisch aus 3 ml Benzol und 15 ml Essigester gelöst. Im Eisbad wird unter Rühren eine ebenfalls gekühlte Lösung von 202 mg (1 mmol) Benzoldiazoniumsulfat in 10 ml H_2O zugetropft. Bei portionsweiser Zugabe von Aceton tritt langsam Phasenvermischung ein, die Lösung färbt sich gelb, dann braun, und unter N_2 -Abspaltung setzt die Reaktion ein. Es wird noch so lange Aceton zugesetzt, bis nach einiger Zeit beim Rühren ein gelbes Festprodukt ausfällt. Man rührt noch ca. 15 min weiter, dann wird das Festprodukt abgesaugt und mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen. Zur Reinigung wird in wenig Benzol aufgenommen und mit Methanol im Kühlschrank auskristallisieren lassen. Ausb. 70%, ab 116°C Zers.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.7$ –7.7 ppm (20 H, m); 7.74 (2 H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – MS: $m/e = 417$.

$\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{OP}_2$ (818.9) Ber. C 85.06 H 5.41 Gef. C 84.21 H 5.18

1-Äthylthio-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin (11) (Methode B)

Eine benzolische Lösung von 409 mg (0.5 mmol) **10** wird mit der doppelten Menge an AlCl_3 versetzt. Es bildet sich eine tintenblaue Lösung mit einem gallertartigen blauen Niederschlag. Nach Zugabe eines dreifachen Überschusses an Äthanthiol wird 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die nunmehr rote Lösung wird mit 50 ml 1 N H_2SO_4 ausgeschüttelt, anschließend mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen. Die orangerote organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Schichtchromatographie an Kieselgel erhält man das orangerote **11**. Es wird aus wenig Benzol mit Methanol umgefällt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)⁷⁾: $\delta = 1.12$ ppm (3H, t, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz); 2.61 (2H, oct., $J_{\text{H-H}} = 7$, $J_{\text{P-H}} = 12$ Hz); 6.7–7.9 (20H, m); 8.0 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 32$ Hz). – MS: $m/e = 462$.

Darstellung der 1,1-Bis(alkylthio)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine 9a, b

Zu einer Lösung von 1 mmol λ^3 -Phosphorin und 10 mmol Thiol in ca. 30 ml trockenem Benzol wird etwas festes Natriumacetat gegeben. Man setzt 1 mmol an festem Diazoniumsalz zu und läßt 24 h bei Raumtemp. rühren. Aus der tief orangeroten Lösung läßt sich mittels Schichtchromatographie an Kieselgel das entsprechende 1,1-Bis(alkylthio)- λ^5 -phosphorin **9** isolieren.

1,1-Bis(methylthio)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (9a) (aus Methanol umkristallisiert): Spektroskopische Daten: l. c.⁷⁾.

1,1-Bis(äthylthio)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (9b) (aus Äthanol umkristallisiert): Spektroskopische Daten: l. c.⁷⁾.

1-Äthylthio-1-fluor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (9c) (aus Methanol umkristallisiert): Zu einer eisgekühlten Lösung von 324 mg (1 mmol) 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin und 93 mg (1.5 mmol) Äthanthiol in ca. 20 ml trockenem Dimethoxyäthan werden 251 mg (1 mmol) festes 2-Methyl-4-nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat gegeben. Unter N_2 -Entwicklung setzt die Reaktion ein. Aus der rotbraunen Reaktionslösung läßt sich durch Schichtchromatographie an Kieselgel **9c** in 21% Ausb. isolieren. Daneben fällt noch **4w** nach Umkristallisation aus Acetonitril in 40% Ausb. an.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.4$ ppm (3H, sext., $J_{\text{H-H}} = 7$, $J_{\text{P-H}} = 1.5$ Hz); 1.98 (2H, oct., $J_{\text{H-H}} = 7$, $J_{\text{P-H}} = 10$ Hz); 7.0–7.6 (15H, m); 7.93 (2H, quart., $J_{\text{P-H}} = 38$, $J_{\text{F-H}} = 6$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 390, 247$ nm ($\epsilon = 15900, 24700$). – MS: $m/e = 404$.

Darstellung der 1-Aryl-1-fluor- λ^5 -phosphorine 4 (Nu = F)

Zu einer Lösung von 1 mmol λ^3 -Phosphorin in ca. 20 ml trockenem Dimethoxyäthan wird die äquimolare Menge an festem Aryldiazonium-tetrafluorborat gegeben. Fast augenblicklich setzt die Reaktion unter N_2 -Entwicklung ein. Das 1-Aryl-1-fluor- λ^5 -phosphorin kann aus der Reaktionslösung durch Schichtchromatographie an Kieselgel isoliert werden. Umkristallisation aus Methanol oder Acetonitril.

1-Fluor-2,4,6-triphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4u) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.6$ ppm (3H, s); 6.4–7.6 (19H, m); 8.01 (2H, quart., $J_{\text{P-H}} = 33$, $J_{\text{F-H}} = 6$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): $\delta = -48.9$ ppm. – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3): $\delta = 25.6$ ppm (1F, d, $J_{\text{P-F}} = 1115$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 399, 301, 267$ nm ($\epsilon = 13200, 15500, 20200$). – MS: $m/e = 434$.

4-Benzyl-1-fluor-2,6-diphenyl-1-(p-tolyl)- λ^5 -phosphorin (4v) (aus Methanol umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.59$ ppm (3H, s); 3.87 (2H, quart., $J_{\text{P-H}} = 6.5$, $J_{\text{F-H}} = 1.5$ Hz); 6.35–7.5 (19H, m); 7.93 (2H, d, $J_{\text{F-H}} = 6$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 392$ nm ($\epsilon = 19700$). – MS: $m/e = 448$.

1-Fluor-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (4w) (aus Acetonitril umkristallisiert): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.6$ ppm (3H, s); 6.7–7.8 (18H, m); 7.78 (2H, quart., $J_{\text{P-H}} = 33$, $J_{\text{F-H}} = 6$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ (H-entkoppelt) (C_6D_6): $\delta = -44.4$ ppm. – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3): $\delta = 18.6$ ppm (1F, d, $J_{\text{P-F}} = 1140$ Hz). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 391, 296, 266$ nm ($\epsilon = 13800, 21000, 25700$). – MS: $m/e = 479$.

[118/75]