

## Arylierung von $\lambda^5$ -Phosphorinen mit Aryldiazoniumsalzen

Ortwin Schaffer und Karl Dimroth\*

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

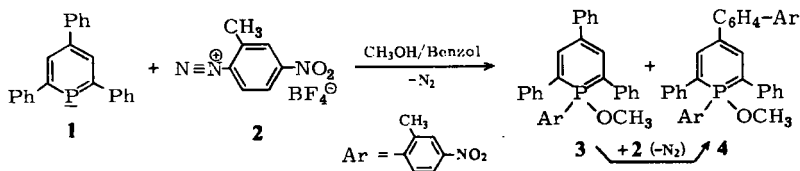
Eingegangen am 17. März 1975

$\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate, die einen Phenylrest an C-4 tragen, werden durch Aryldiazoniumsalze in Benzol/Methanol unter Abspaltung von Stickstoff im 4-Phenylring aryliert; selbst wenn dieser Phenylrest an C-4 durch eine phenolische Hydroxylgruppe substituiert ist, tritt Arylierung unter Verdrängung der Hydroxylgruppe und nicht Azokupplung ein. 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin dagegen kuppelt mit einem Aryldiazoniumsalz im Sinne einer elektrophilen Substitution unter Verdrängen der *tert*-Butylgruppe an C-4 zu dem Arylazofarbstoff des  $\lambda^5$ -Phosphorins (20).

### Arylation of $\lambda^5$ -Phosphorins with Aryldiazonium Salts

$\lambda^5$ -Phosphorin derivatives with a phenyl residue at C-4 are arylated by aryldiazonium salts in benzene/methanol in the 4-phenyl ring with elimination of nitrogen; even when the aryl-residue at C-4 is substituted by a phenolic hydroxyl group arylation with elimination of the hydroxyl group and not azo coupling occurs. 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin, however, reacts with an aryldiazonium salt by electrophilic replacement of the *tert*-butyl group at C-4 to give the arylazo dye of the  $\lambda^5$ -phosphorin (20).

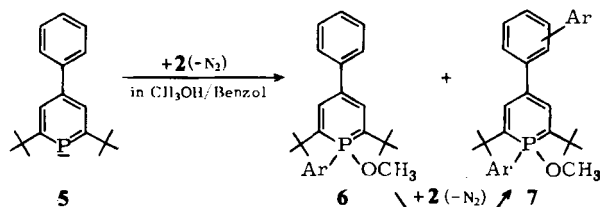
Bei der in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Arylierungsreaktion von  $\lambda^3$ -Phosphorinen wie 1 mit Aryldiazoniumsalzen und Alkohol zu 1-Alkoxy-1-aryl- $\lambda^5$ -phosphorinen 3 konnten kleine Mengen eines Produktes 4 isoliert werden, das einen weiteren Arylrest enthält. Dieser neue Verbindungstyp 4 entsteht auch aus dem  $\lambda^5$ -Phosphorin 3, so daß man annehmen kann, daß 3 Zwischenprodukt der weiteren Arylierung ist. Wir haben wegen der leichteren analytischen Verfolgung dieser Reaktion durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als Arylierungsmittel stets 2-Methyl-4-nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat (2) eingesetzt und meist in Methanol/Benzol gearbeitet.



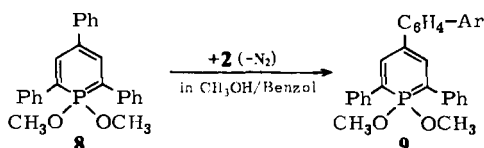
Die Frage, an welche der vielen möglichen Stellen des  $\lambda^5$ -Phosphorins der Arylsubstituent tritt, haben wir dadurch zu lösen versucht, daß wir die Substituenten des  $\lambda^5$ -Phosphorins variierten. So wird 2,6-Di-*tert*-butyl-4-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (5) bzw. das aus

<sup>1)</sup> O. Schaffer und K. Dimroth, Chem. Ber. 108, 3271 (1975), vorstehend.

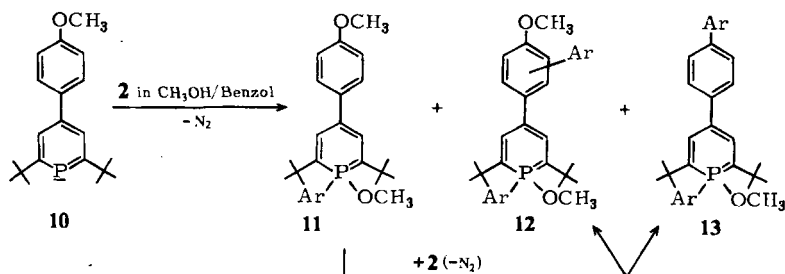
ihm gebildete  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivat **6** ebenfalls aryliert. Die Vermutung, daß der Arylrest in den Phenylring an C-4 eintritt, wird damit erhärtet, zumal in jedem Fall der zentrale  $\lambda^5$ -Phosphorinring unversehrt bleibt, wie sich leicht aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen läßt, in dem die beiden Protonen an C-3 und C-5 deutlich zu sehen sind.



Als nächstes wurde 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**8**) eingesetzt. Auch dieses wird unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung aryliert, wobei ein Gemisch von verschiedenen Positionen des 4-Phenylrings arylierten  $\lambda^5$ -Phosphorinen **9** entsteht, das sich trotz vieler Versuche durch Umkristallisierung oder durch Dünnschichtchromatographie nicht trennen ließ, da die Lösungseigenschaften der Isomeren zu ähnlich sind.



Als wir dann versuchten, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxyphenyl)- $\lambda^3$ -phosphorin<sup>2)</sup> (**10**) mit **2** und Methanol bzw. dessen  $\lambda^5$ -Derivat **11** mit **2** zu arylieren, gelang es uns erstmals, zwei verschieden arylierte Derivate des  $\lambda^5$ -Phosphorins **11** zu erhalten und voneinander zu trennen. Das eine, **12**, enthielt noch die Methoxylgruppe in der *para*-Position des 4-Phenylrestes, das andere, **13**, jedoch war durch Verdrängen der Methoxylgruppe entstanden und erwies sich als identisch mit **7**.



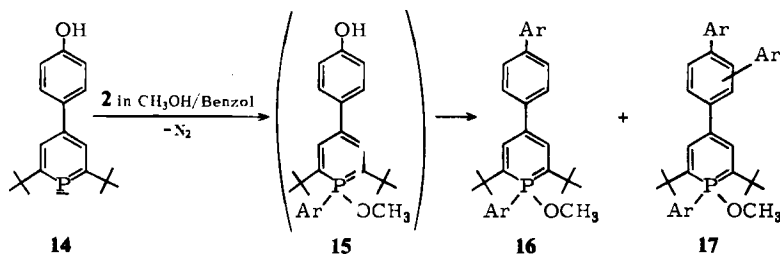
Einen Hinweis auf eine solche Verdrängungsreaktion fanden wir unter i. c.<sup>3)</sup>, S. 465: „The only recorded example of replacement of a methoxy group in homolytic arylation is the replacement of the 2-methoxy-group in 1,2,3-trimethoxybenzene“<sup>4)</sup>.

<sup>2)</sup> W. Mach und K. Dimroth, unveröffentl.

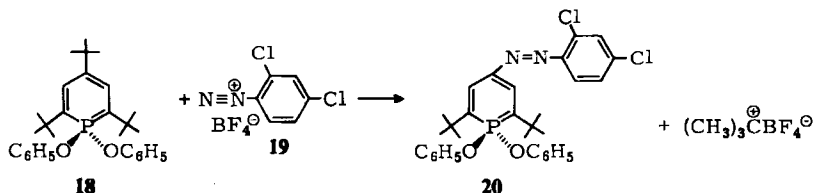
<sup>3)</sup> D. C. Nonhebel und J. C. Walton, *Free Radical Chemistry*, S. 465, Cambridge University Press 1974. — Wir verdanken diesen Hinweis Herrn Prof. D. C. Nonhebel anlässlich eines Radikalsymposiums in Sirmione 1974.

<sup>4)</sup> P. L. Pauson und B. C. Smith, *J. Org. Chem.* **18**, 1403 (1953).

Noch überraschender war die Arylierungsreaktion mit dem erstmals von Mach<sup>2)</sup> durch Hydrolyse der Methoxy-Verbindung **10** mit Bortribromid hergestellten  $\lambda^3$ -Phosphorin **14**, das eine 4-Hydroxyphenylgruppe an C-4 trägt. Hier erwarteten wir, daß der Phenolring an C-4 mit dem Diazoniumsalz zu einem Azofarbstoff koppeln würde. Trotz sorgfältigen Suchens konnten wir jedoch aus dem Reaktionsgemisch weder ein Azokupplungsprodukt noch das durch Addition des Aryl- und Methoxylrestes an den Phosphor zu erwartende  $\lambda^5$ -Phosphorin **15** finden. Statt dessen isolierten wir zwei kristallisierte Produkte, **16** und **17**, von denen **16** durch Substitution der Hydroxylgruppe durch den Arylrest und **17** durch eine zusätzliche Arylierung von **16** entstanden ist:



Die Reaktionen zeigen, wie unerwartet der Ablauf einiger an sich bekannter Reaktionen in der Reihe dieser neuen elektronenreichen  $6\pi$ -Heterocyclen sein kann. Dieses wird durch ein weiteres Experiment erhärtet: Setzt man 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**18**) unter den Bedingungen der früheren Arylierungsreaktionen in Benzol (mit oder ohne Zusatz von Methanol bzw. Aceton als Lösungsmittel) mit 2,4-Dichlorbenzoldiazonium-tetrafluorborat (**19**) um, dann werden nicht die am Phosphor haftenden Aryloxyreste aryliert, sondern die *tert*-Butylgruppe an C-4 wird im Sinne einer elektrophilen Substitution verdrängt, und es entsteht die Azoverbindung **20**. Diese Reaktion schließt sich ganz an die schon früher von uns aufgefundene elektrophile Substitutionsreaktion von  $\lambda^5$ -Phosphorinen an<sup>5)</sup>; allerdings hatten wir bis dahin noch nicht einen Ersatz einer *tert*-Butylgruppe (die als Trimethylcarbenium-Ion bzw. Isobuten elektrofug austreten dürfte) durch den Azophenylrest beobachtet:



Einzelheiten über die Eigenschaften der neuen Verbindungen und über die in keinem Fall optimierten Ausbeuten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

<sup>5)</sup> K. Dimroth und M. Lückoff, *Angew. Chem.* **87**, 135 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 112 (1975); W. Schäfer und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **85**, 815 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 753 (1973); Übersicht: K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir sehr für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, ohne deren Hilfe wir sie nicht hätten durchführen können. Herrn *Hans Kaletsch* danken wir für sorgfältige Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, unkorrigiert. —  $^1\text{H-NMR}$ : Varian Geräte S 60 T und XL-100-15,  $\delta$ -Werte in ppm, TMS als innerer 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  $\lambda^3$ -Phosphorine wurden nach Märkl<sup>6)</sup> aus den entsprechenden Pyrylium-salzen mit Phosphoniumjodid (bzw. Tris(hydroxymethyl)phosphin) erhalten.

*Allgemeine Darstellung der 1-Alkoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorine und der am 4-Phenylring zusätzlich arylierten  $\lambda^5$ -Phosphorine*

Eine benzolische Lösung von 1 mmol  $\lambda^3$ -Phosphorin und 10 mmol des betreffenden Alkohols wird mit 1 mmol an festem 2-Methyl-4-nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat versetzt. Unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung setzt die Reaktion ein. Man rührt noch 15 min bei Raumtemp. und chromatographiert anschließend an Kieselgel. Benzol/Petroläther (60–70°C) (2:1) oder Aceton/Petroläther (60–70°C)-Gemische (1:3) haben sich als Laufmittel bewährt. Umkristallisation der  $\lambda^5$ -Phosphorine gelingt aus Acetonitril oder Äthanol.

*1-Methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (3) und 4*

3 wird aus Acetonitril umkristallisiert. 70% Ausb., Schmp. 203–205°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.78$  ppm (3H, s); 3.15 (3H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14$  Hz); 6.8–7.6 (18H, m); 8.03 (2H, d,  $J_{\text{P-H}} = 32$  Hz). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 417, 308, 267$  nm ( $\epsilon = 13\,800, 16\,300, 20\,500$ ). — MS:  $m/e = 491$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$  (491.5) Ber. C 75.75 H 5.33 N 2.86 Gef. C 75.86 H 5.27 N 2.78

*1-Äthoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin*, Schmp. 198–200°C (aus Acetonitril), wurde in gleicher Weise wie 3 mit Äthanol anstatt Methanol in 45% Ausb. erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.04$  ppm (3H, d,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 1.80 (3H, s); 3.56 (2H, dd,  $J_{\text{P-H}} = 9, J_{\text{H-H}} = 7$  Hz); 7.0–7.8 (18H, m); 8.09 (2H, d,  $J_{\text{P-H}} = 32$  Hz).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NO}_3$  (505.5) Ber. C 76.02 H 5.58 N 2.77 Gef. C 75.93 H 5.50 N 2.71

4 wird aus Acetonitril umkristallisiert. 9% Ausb., Schmp. 249–251°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.78$  ppm (3H, s); 2.01 (3H, s); 3.12 (3H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14$  Hz); 6.8–7.8 (20H, m); 7.93 (2H, d,  $J_{\text{P-H}} = 32$  Hz). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 411, 278$  nm ( $\epsilon = 22\,900, 28\,100$ ). — MS:  $m/e = 626$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$  (626.7) Ber. C 72.83 H 4.98 N 4.47 Gef. C 72.55 H 4.99 N 4.39

*2,6-Di-tert-butyl-1-methoxy-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)-4-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (6) und 7*

6 wird aus Acetonitril umkristallisiert. 38% Ausb., Schmp. 190–192°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03$  ppm (18H, s); 1.8 (3H, s); 3.04 (3H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14$  Hz); 7.1–7.9 (8H, m); 7.8 (2H, d,  $J_{\text{P-H}} = 34$  Hz). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 372, 310$  nm ( $\epsilon = 6500, 23600$ ). — MS:  $m/e = 452$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$  (452.0) Ber. C 71.74 H 7.58 N 3.10 Gef. C 71.71 H 7.56 N 3.01

<sup>6)</sup> G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966).

7 wird aus Acetonitril umkristallisiert. 3% Ausb., Schmp. 273–275°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.2$  ppm (18 H, s); 1.94 (3 H, s); 2.15 (3 H, s); 3.15 (3 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 13$  Hz); 7.1–7.9 (10 H, m); 7.9 (2 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 33$  Hz). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 376, 317$  nm ( $\epsilon = 14800, 27000$ ). – MS:  $m/e = 586$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$  (586.7) Ber. C 69.60 H 6.69 N 4.77 Gef. C 69.73 H 6.56 N 4.69

2,6-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**11**) sowie **12** und **13** (bzw. 7)

**11** wird aus Acetonitril umkristallisiert. 29% Ausb., Schmp. 203–204°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.23$  ppm (18 H, s); 1.98 (3 H, s); 3.2 (3 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14$  Hz); 3.6 (3 H, s); 7.0–7.9 (7 H, m); 7.7 (2 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 33$  Hz). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 377, 298$  nm ( $\epsilon = 7700, 32000$ ). – MS:  $m/e = 481$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{P}$  (481.6) Ber. C 69.83 H 7.54 N 2.91 Gef. C 70.07 H 7.43 N 2.86

**12** wird aus Äthanol umkristallisiert. 5% Ausb., Schmp. 178–180°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.83$  ppm (18 H, s); 1.7 (3 H, s); 1.93 (3 H, s); 2.9 (3 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 14$  Hz); 3.45 (3 H, s); 6.7–7.9 (11 H, m). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 371, 293$  nm ( $\epsilon = 8400, 28500$ ). – MS:  $m/e = 616$ .

$\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$  (616.6) Ber. C 68.18 H 6.69 N 4.54 Gef. C 68.28 H 6.73 N 4.53

**13** (bzw. 7): Daten siehe oben.

2,6-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-4-(2'-methyl-4'-nitrobiphenyl-yl)-1-(2-methyl-4-nitrophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**16**) und **17**

**16** wird aus Acetonitril umkristallisiert. 4% Ausb., Schmp. 272–274°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.08$  ppm (18 H, s); 1.86 (3 H, s); 2.05 (3 H, s); 3.07 (3 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 13$  Hz); 7.0–8.0 (10 H, m); 7.97 (2 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 34$  Hz). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 380, 309$  nm ( $\epsilon = 16300, 27900$ ). – MS:  $m/e = 587$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$  (586.7) Ber. C 69.60 H 6.70 N 4.78 Gef. C 69.29 H 6.59 N 4.87

**17** wird aus Benzol/Methanol umgefällt. 3% Ausb., Schmp. 222–224°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.81$  ppm (18 H, s); 1.72 (3 H, s); 1.96 (3 H, s); 2.05 (3 H, s); 2.97 (3 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 13$  Hz); 6.8–8.0 (14 H, m). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 369, 185$  nm ( $\epsilon = 12600, 31700$ ). – MS:  $m/e = 722$ .

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_7\text{P}$  (721.8) Ber. C 68.22 H 6.14 N 5.82 Gef. C 68.57 H 5.93 N 5.94

2,6-Di-*tert*-butyl-4-(2,4-dichlorphenylazo)-1,1-diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**20**): Eine Lösung von 1 mmol 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-diphenoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**18**) in 30 ml Benzol wird mit 1 ml Methanol und 1 mmol festem 2,4-Dichlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat versetzt. Man rührt 12 h bei Raumtemp. und chromatographiert anschließend an Kieselgel (Aceton/Petroläther (60–70°C), 1:6). Beim Einengen fällt **20** in orangefarbenen Plättchen an. 23% Ausb., Schmp. 182–183°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 1.24$  ppm (18 H, s); 6.7–7.9 (13 H, m); 8.46 (2 H, d,  $J_{\text{P-H}} = 43$  Hz). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 445, 328, 273$  nm ( $\epsilon = 28700, 13600, 8900$ ). – MS:  $m/e = 567$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (567.5) Ber. C 65.61 H 5.86 N 4.93 Gef. C 65.44 H 5.55 N 4.98