

Die Reaktion von λ^3 -Phosphorinen mit Diazoalkanen in Gegenwart von protischen Nucleophilen zu 1-alkyl-1-hetero-substituierten λ^5 -Phosphorinen

Peter Kieselack, Carola Helland und Karl Dimroth*

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

Eingegangen am 29. Januar 1975

2,4,6-Trisubstituierte λ^3 -Phosphorine (1) reagieren mit Diazoalkanen (2) in Gegenwart von protischen Nucleophilen (3) (Alkoholen, Phenolen, Thiolen, Aminen) zu 1-alkyl-1-hetero-substituierten λ^5 -Phosphorinen (4, lfd. Nr. 1–39), deren Eigenschaften beschrieben werden. Der Mechanismus der Reaktion wird im Primärschritt als nucleophiler Angriff des Diazoalkans am Phosphoratom, einer Umpolung des negativ zum positiv geladenen Phosphors durch Abspaltung des Stickstoffs mit einem nachfolgenden Angriff des Nucleophils am Phosphoratom und Protonierung des anionischen Alkylrestes gedeutet. Organische Azide in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen reagieren analog zu 1-alkyloxy- bzw. 1-aryloxy-1-alkylamino- bzw. -arylamino-substituierten λ^5 -Phosphorinen. In Abwesenheit von Nucleophilen konnte mit Diphenyldiazomethan eine Verbindung 11 erhalten werden. Ihre Bildung wird unter Annahme des gleichen Primärschrittes diskutiert.

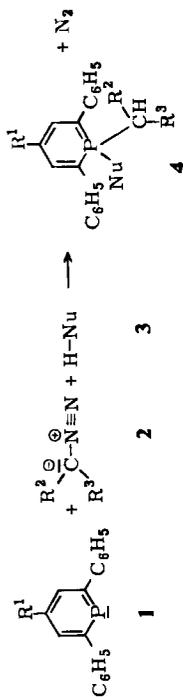
The Reaction of λ^3 -Phosphorins with Diazoalkanes in the Presence of Protic Nucleophiles to Form 1-Alkyl-1-hetero-substituted λ^5 -Phosphorins

2,4,6-Trisubstituted λ^3 -phosphorins (1) react with diazoalkanes (2) in the presence of protic nucleophiles (3) (alcohols, phenols, thiols, amines) to produce 1-alkyl-1-hetero-substituted λ^5 -phosphorins (4, No. 1–39), the properties of which are described. The mechanism of this reaction is considered as a nucleophilic attack of the diazoalkane at the phosphorus atom in the primary step; with elimination of nitrogen the charge of phosphorus is changed from negative to positive so that subsequently attack of the nucleophile at the phosphorus atom and protonation of the anionic alkyl residue are possible. Organic azides in the presence of alcohols or phenols react analogously affording 1-alkyloxy- or 1-aryloxy-1-alkylamino- or -arylamino-substituted λ^5 -phosphorins. In the absence of the nucleophile with diphenyldiazomethane compound 11 has been isolated. Its formation is discussed as occurring *via* the same initial step.

Vor kurzem berichteten wir¹⁾ über eine Reaktion von λ^3 -Phosphorinen 1 mit Diazoalkanen 2 in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen 3, bei der in meist guten Ausbeuten 1-Alkyl-1-alkoxy(bzw. -phenoxy)- λ^5 -phosphorine 4 entstehen. Wir haben diese Reaktion inzwischen in präparativer Hinsicht erweitert, indem wir sowohl andere Diazoalkane 2, als auch andere Nucleophile 3 (Thiole, Amine) einsetzten; außerdem versuchten wir, den Reaktionsmechanismus zu klären.

Summarisch verläuft die Reaktion nach den Formeln 1–4:

¹⁾ P. Kieselack und K. Dimroth, *Angew. Chem.* 86, 129 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13, 148 (1974).



4		1		2		3		4	
lfd. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Nu	lfd. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Nu
1	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃	21	C ₆ H ₅	H	CH ₃	OCH ₂ -CH=CH ₂
2	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃	22	C ₆ H ₅	H	CH ₃	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)
3	C ₆ H ₅	H	H	OC ₂ H ₅	23	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	OCH ₃
4	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	OC ₂ H ₅	24	CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	OCH ₃
5	C ₆ H ₅	H	H	OCH(CH ₃) ₂	25	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)
6	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	OCH(CH ₃) ₂	26	CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)
7	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	27	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₄ CH ₃ - (4)	OCH ₃
8	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₂ CH=CH ₂	28	C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	OCH ₃
9	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₂ CH ₂ Cl	29	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	OCH ₃
10	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₂ CCl ₃	30	C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
11	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	OC ₆ H ₅	31	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)
12	C ₆ H ₅	H	H	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)	32	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	N(CH ₂) ₅
13	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)	33	C ₆ H ₅	H	CF ₃	OCH ₃
14	C ₆ H ₅	H	H	OC ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ - (2,4,6)	34	C ₆ H ₅	H	CF ₃	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)
15	C ₆ H ₅	H	H	SCH ₃	35	C ₆ H ₅	H	CF ₃	N(CH ₂) ₅
16	C ₆ H ₅	H	H	N(CH ₂) ₅	36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃
17	C ₆ H ₅	H	CH ₃	OCH ₃	37	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃
18	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CH ₃	OCH ₃	38	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₄ CH ₃ - (4)
19	C ₆ H ₅	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	39	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ - (4)	C ₆ H ₄ CH ₃ - (4)	OCH ₃
20	C ₆ H ₅	H	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂					

Im einzelnen wurden variiert:

1. Bei den λ^3 -Phosphorinen **1** der Rest R^1 an C-4 mit Phenyl und Benzyl. 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- λ^3 -phosphorin reagiert nicht mit Diazomethan und Methanol. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte das nicht umgesetzte λ^3 -Phosphorin zu 80% zurückgewonnen werden. Sterische Gründe können nicht die Ursache hierfür sein, denn 2,6-Di-*tert*-butyl-4-phenyl- λ^3 -phosphorin reagiert unter analogen Bedingungen. Allerdings konnte das 4 entsprechende λ^5 -Phosphorin nicht isoliert werden. Nach Analyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde jedoch 2,6-Di-*tert*-butyl-4-hydroxy-1-methyl-4-phenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin-1-on erhalten; hierbei handelt es sich um das durch Oxidation und Entmethylierung der Primärverbindung (**4**) zu erwartende Folgeprodukt.

2. Anstelle von Diazomethan ($R^2 = R^3 = \text{H}$) wurden auch eingesetzt: Diazoäthan, Phenyl Diazomethan, *p*-Tolyldiazomethan, Diazoessigsäure-äthylester, 2,2,2-Trifluordiazoäthan, Diphenyldiazomethan und Di-*p*-tolyldiazomethan.

3. Als Nucleophile **3** wurden verwendet: Die Alkohole Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Benzylalkohol, Allylalkohol, 2-Chloräthanol und 2,2,2-Trichloräthanol; die Phenole Phenol, *p*-Cresol und 2,4,6-Trimethylphenol; ferner gelang die Reaktion mit Methanthiol und Piperidin, so daß auch 1-Alkyl-1-alkylthio- oder -1-dialkylamino- λ^5 -phosphorine vom Typ **4** auf diesem Wege zugänglich geworden sind.

Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind auf anderen Wegen ebenfalls erhalten worden. So haben Märkl und Mitarbb.²⁾ aus 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz mit Benzylphosphin oder Benzylbis(hydroxymethyl)phosphin und Methanol die Verbindung **4** (Ifd. Nr. 23) hergestellt. Eine größere Anzahl, nämlich 4 (Ifd. Nr. 1, 3, 5, 19, 20), hat Hettche³⁾ durch nucleophile Verdrängung mit Alkylmagnesiumhalogeniden aus 1-Acetoxy-1-alkoxy- λ^5 -phosphorinen erhalten. Das hier beschriebene Verfahren ist, soweit die Diazo-Verbindungen **2** zugänglich sind, nach Einfachheit der Durchführung und Ausbeute aber auch nach den bestehenden synthetischen Möglichkeiten weit überlegen.

Tab. 3 faßt die nach diesem Verfahren analysenrein gewonnenen Derivate **4** (Ifd. Nr. 1–39) zusammen. Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, umkristallisierten Verbindungen. Sie sind bis auf die der Verbindung **4** (Ifd. Nr. 28) nicht optimiert.

Die 1-alkyl-1-hetero-substituierten λ^5 -Phosphorine **4** sind bis auf **4** (Ifd. Nr. 1 und 15) kristallisiert. Es sind leuchtend gelbe bis gelbgrüne Substanzen, die in Lösung sehr stark fluoreszieren. In Benzol oder Aceton sind sie meist gut, in Alkanen (Petroläther) schwer löslich. Sie lassen sich fast immer aus siedendem Alkohol umkristallisieren. In festem Zustand sind die Verbindungen auch an der Luft beständig, in Lösung werden sie bei längerem Stehenlassen zerstört. Viele können unter N_2 kurzzeitig ohne Zersetzung auf 200°C erhitzt werden. Die Verbindungen sind nicht polar und können, ähnlich wie die 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin-Derivate⁴⁾, an Kieselgel chromatographiert werden. Einwirkung von Basen oder schwachen Säuren verändert sie nicht, starke Säuren führen zu einer reversiblen Protonierung im Ring; es wurde nicht näher geprüft, wie das Verhältnis der Protonaddition⁴⁾ an C-2 (C-6) zu C-4 ist.

²⁾ G. Märkl, A. Merz und H. Rausch, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2989.

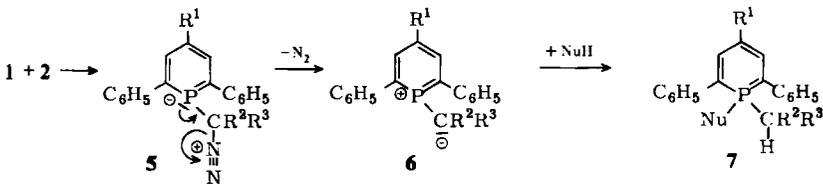
³⁾ A. Hettche, Dissertation, Univ. Marburg 1971; A. Hettche und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1045; siehe auch unter^{4b)}, insbes. Tab. 23, S. 98.

^{4a)} W. Städe, Dissertation, Univ. Marburg 1968; K. Dimroth und W. Städe, *Angew. Chem.* 80, 966 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7, 881 (1968). — ^{4b)} Zusammenfassung: K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* 38, 1 (1973).

Synthese und Reaktionsmechanismus

Die Basizität des eingesetzten Diazoalkans **2** ist maßgebend für die Wahl der Reaktionsbedingungen: Während mit dem relativ stark basischen Diazomethan oder Diazoäthan die Umsetzung schon in wenigen Minuten bei Raumtemperatur unter N_2 -Entwicklung und Verbrauch des λ^3 -Phosphorins beendet ist, muß bei den schwach basischen Diazoalkanen wie 2,2,2-Trifluordiazoäthan oder Diazoessigsäure-äthylester mehrere Stunden auf 70–80°C erhitzt werden. Die Acidität des eingesetzten Nucleophils, z. B. Methanol oder Äthanol einerseits, 2-Chloräthanol oder 2,2,2-Trichloräthanol andererseits, hat keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der N_2 -Entwicklung. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Diazomethans mit dem λ^3 -Phosphorin ist so groß, daß sie der Umsetzung mit dem Phenol unter Bildung des Phenoläthers den Rang abläuft. Carbonsäuren dagegen reagieren zuerst unter Protonenübertragung mit dem Diazomethan, so daß dieses nicht mehr für die Reaktion mit dem λ^3 -Phosphorin zur Verfügung steht.

Alle diese Beobachtungen, auch die oben erwähnte, daß sich 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- λ^3 -phosphorin nicht, wohl aber 2,6-Di-*tert*-butyl-4-phenyl- λ^3 -phosphorin umsetzt, sprechen dafür, daß das λ^3 -Phosphorin *nicht als Base* mit seinem freien Elektronenpaar mit einem aus dem Diazoalkan durch Protonierung gebildeten Alkyl-Kation reagiert (was in Übereinstimmung mit dem Mißerfolg steht, λ^3 -Phosphorine am P-Atom zu protonieren oder elektrophil zu alkylieren^{4b)}), *sondern als Lewis-Säure*. Das Diazoalkan wird danach im ersten Schritt mit seinem freien Elektronenpaar an das Phosphoratom zu **5** addiert, wie dies aus der Reaktion von λ^3 -Phosphorinen mit Carbanionen bekannt ist⁵⁾.



Unter Abspaltung von Stickstoff erfolgt sodann eine Umkehr der Ladungen zu einer ylid-artigen Verbindung **6**, bei der jetzt das Phosphoratom positiv, das vom Diazoalkan stammende Kohlenstoffatom negativ wird, so daß das Proton des Nucleophils am Kohlenstoffatom angreifen kann, während es sich selbst an das Phosphoratom zu **7** addiert. Wenn auch die einzelnen Schritte nicht durch kinetische Untersuchungen abgesichert sind, so glauben wir doch, daß durch zahlreiche Einzelbeobachtungen dieser Arbeit der Ablauf der Diazoalkan/Nucleophil-Reaktion der λ^3 -Phosphorine durch dieses Schema **5–7** im wesentlichen richtig wiedergegeben wird. Eine weitere Stütze für diese Vorstellungen bietet auch der Reaktionsablauf mit Diphenyldiazomethan allein, also ohne Zusatz eines Nucleophils, auf den am Schluß dieser Arbeit eingegangen wird.

Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **4** (Ifd. Nr. 1–37)

Den bei weitem einfachsten Weg zur Unterscheidung eines λ^3 - und eines λ^5 -Phosphorins bietet das 1H -NMR-Spektrum. In beiden Verbindungsklassen absorbieren die Protonen

⁵⁾ G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215.

Tab. 1 (Fortsetzung)

4	$\delta_{\text{H},s}$ (d, 2H)	$^3J_{\text{PCCH}}$	δ_{PCH}	$^2J_{\text{PCH}}$ $^3J_{\text{PCCH}}$	δ_{PCCH}	$^3J_{\text{PCCH}}$ $^3J_{\text{HCCH}}$	δ_{PCH}	$^3J_{\text{PCCH}}$ $^3J_{\text{HCCH}}$	δ_{PCCH}	$^4J_{\text{PCCH}}$ $^3J_{\text{HCCH}}$	weitere ^1H - NMR-Signale	^{31}P (ppm; gegen 85 proz. H_3PO_4 , extern)
18	7.62 ^{a, b)}		1.68 (d, 3H)	15			3.32 (do q, 2H)	9	0.95 (t, 3H)		3.78 (s, 2H)	-47.4
19	7.91 ^{e)}	29	2.31 (do q, 2H)	17	0.6 (do t, 3H)	21	3.5 (do s, 1H)	11	1.08 (d, 6H)			-42.7
20	7.91 ^{e)}	28	2.4 (do q, 2H)	17	0.5 (do t, 3H)	21	3.99 (do s, 1H)	11	1.08 (d, 6H)			
21	8.01 ^{e)}	29	2.33 (do q, 2H)	18	0.5 (do t, 3H)	21	3.77-4.1 (m, 2H)	7			4.83-6.17 (m, 3H)	-43.3
22	7.85 ^{e)}	30	2.54 (do q, 2H)	18	0.6 (do t, 3H)	22					1.92 (s, 3H)	
23	7.62 ^{e)}	30	3.72 (d, 2H)	20			3.43 (d, 3H)	13				
24	7.1 ^{e)}	30	3.68 (d, 2H)	19			3.35 (d, 3H)	13			3.62 (s, 2H)	-44.1
25	7.55 ^{e)}	30	3.93 (d, 2H)	21							2.17 (s, 3H)	-38.6
26	7.21 ^{f)}	30	4.06 (d, 2H)	21							2.21 (s, 3H)	-38.52
27	7.8 ^{a)}	29	3.77 (d, 2H)	19.5			3.07 (d, 3H)	13			3.68 (s, 2H)	
28	7.93 ^{a)}	32	3.27 (d, 2H)	20			3.0 (d, 3H)	14			3.81 (d, 3H)	
29	7.23 ^{e)}	31	3.25 (d, 2H)	19			3.29 (d, 3H)	14			0.69 (t, 3H, J = 7)	
											3.57 (q, 2H, J = 7)	
											0.9 (t, 3H, J = 7)	
											3.70 (q, 2H, J = 7)	
30	7.67 ^{e)}	31	3.3 (d, 2H)	19	3.37-3.9 (m)		3.37-3.9 (m)		1.3 (t, 3H)	7	0.95 (t, 3H, J = 7)	

Tab. 2. Elektronenspektren der Verbindungen vom Typ 4 in Cyclohexan in nm (in Klammern $\epsilon \cdot 10^{-4}$)

4 lfd. Nr.	Maximum ₁	Maximum ₂	Maximum ₃
1	425 (1.62)	317 (1.63)	274 (1.39)
2	420 (1.82)		240 (2.43)
3	428 (2.33)	316 (2.27)	276 (1.92)
4	424 (1.67)		241 (2.22)
5	431 (2.12)	319 (1.94)	279 (1.69)
6	429 (2.11)	—	241 (2.57)
7	421 (2.05)	314 (2.24)	272 (1.80)
8	417 (1.45)	311 (1.58)	262 (1.64)
9	425 (2.01)	313 (1.93)	275 (1.80)
10	420 (1.78)	308 (1.71)	274 (1.75)
11	418 (2.58)	—	239 (3.41)
12	418 (2.03)	312 (2.01)	272 (1.88)
13	418 (1.43)	—	—
14	411 (1.60)	314 (1.82)	265 (1.39)
16	441 (1.68)	329 (1.92)	268 (1.35)
17	427 (2.03)	320 (2.16)	269 (1.78)
18	424 (2.19)	—	236 (2.73)
19	424 (1.94)	320 (2.02)	275 (1.59)
20	428 (2.31)	318 (2.36)	277 (2.19)
21	425 (2.07)	318 (2.21)	272 (1.81)
22	419 (1.60)	313 (1.72)	272 (1.50)
23	420 (1.84)	314 (2.15)	273 (1.84)
24	425 (3.42)	—	238 (2.81)
25	420 (1.25)	306 (1.71)	275 (2.28)
26	419 (1.76)	—	235 (2.63)
27	428 (1.77)	318 (2.08)	275 (1.78)
28	418 (1.66)	311 (1.85)	270 (1.19)
30	421 (1.94)	313 (2.22)	273 (2.12)
31	410 (1.82)	—	236 (2.70)
32	437 (1.44)	325 (2.01)	265 (1.44)
33	413 (1.71)	309 (1.84)	270 (1.75)
34	405 (1.73)	304 (1.84)	272 (1.88)
35	434 (1.64)	320 (2.13)	268 (1.58)
38	428 (1.23)	320 (1.88)	—

an C-3 und C-5 des zentralen Ringes bei niedrigem Feld im Bereich zwischen $\delta = 7$ bis 8.5 ppm. Charakteristisch unterscheiden sich die $^3J_{P-C-C-H}$ -Kopplungskonstanten, die bei λ^3 -Phosphorinen etwa 6 Hz betragen, bei λ^5 -Phosphorinen je nach Art der Substituenten am Phosphor Werte zwischen 20 bis 50 Hz besitzen. Die hier dargestellten Verbindungen der Substanzklasse 4 haben, ziemlich unbeeinflusst von dem jeweiligen Alkylsubstituenten und dem jeweiligen zweiten, über ein Heteroatom an den Phosphor gebundenen Substituenten, fast durchweg Kopplungskonstanten um 30 Hz; dieser Wert liegt nur geringfügig unter dem der 1,1-Dialkoxy- oder 1,1-Diaryloxy- λ^5 -phosphorine^{4b)}.

In Fällen, bei denen das Hochfeldsignal unter das Aromatenmultiplett gelangt, läßt es sich durch Phosphorbreitbandenkopplung auffindig machen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der übrigen Protonen der Verbindungen 4 (Ifd. Nr. 1–39) sind unter Weglassen der Aromatenmultipletts um $\delta = 7$ ppm in der Tab. 1 zusammengefaßt. Die höhere P-H-Kopplung der β -ständigen im Vergleich zu den α -ständigen Protonen der exocyclischen Alkylgruppen ist auch aus anderen Beispielen bekannt⁶⁾.

In der Tab. 1 sind auch – soweit gemessen – die *chemischen Verschiebungen der ³¹P-Signale* (gegen 85proz. H₃PO₄, extern) aufgeführt, die alle bei erheblich höherem Feld liegen als die für λ^3 -Phosphorine. Bei 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin z. B. liegt das ³¹P-Signal bei –178 ppm. Auffallend ist die starke Hochfeldverschiebung für die 1-Alkyl-1-piperidino- λ^5 -phosphorine 4 (Ifd. Nr. 16 und 35), einen bisher unbekanntem Typ von λ^5 -Phosphorinen.

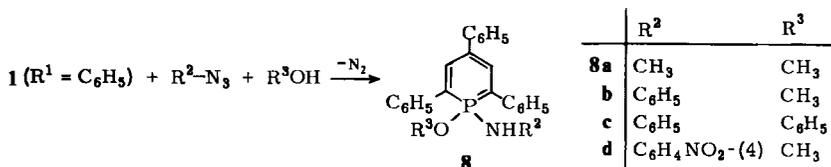
Die *Elektronenspektren* in Cyclohexan zeigen die typischen 3 Banden für λ^5 -Phosphorine im Bereich zwischen 269–279, 308–320 und 420–431 nm. Bei den 4-Benzyl- λ^5 -phosphorin-Derivaten beobachtet man neben der längstwelligsten Bande zwischen 420–429 nm nur noch eine kurzwellige Bande um 236–241 nm. Die Daten sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Von Interesse sind auch einige Ergebnisse der *Massenspektroskopie*. Bei den 1-Methyl- bzw. 1-Äthyl-1-alkoxy- λ^5 -phosphorinen 4 ist in der Regel der Molekülpeak der intensivste Peak. Die bemerkenswerte Stabilität dieser Verbindungen in der Gasphase zeigt sich auch darin, daß die Intensitäten der weiteren Zerfallsprodukte bei den Methoxy-Derivaten unter 10%, bei den Äthoxy-Derivaten unter 30% liegen. Die 1-Alkyl-1-isopropoxy- λ^5 -phosphorine spalten jedoch leicht Propen ab, so daß hier der (M – 42)-Peak der intensivste ist. Der weitere Zerfall führt unter Verlust von CH₃PO bzw. C₂H₅PO bei den 2,4,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorinen zum Fragment $m/e = 293$, bei den 4-Benzyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinen zum Fragment 307. Bei den 1-(Allyloxy)phosphorinen 4 (Ifd. Nr. 8 und 21) führt die leichte Abspaltbarkeit der Allylgruppe zu den Fragmenten $m/e = 355$ (99%) bzw. 369 (100%).

Umsetzungen mit organischen Aziden

Mit einigen organischen Aziden konnten wir zeigen, daß sie mit 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin in Gegenwart von Alkohol oder Phenol prinzipiell gleichartig wie die organischen Diazoverbindungen reagieren. Wir erhielten die am Phosphoratom mit einer OR³- und NHR²-Gruppe substituierten λ^5 -Phosphorine 8a–d.

8a–d werden in festem Zustand an der Luft auch nach mehreren Wochen nicht merklich zersetzt. Ihre Lösungen fluoreszieren stark grünblau. Das typische Dublett der Ringpro-

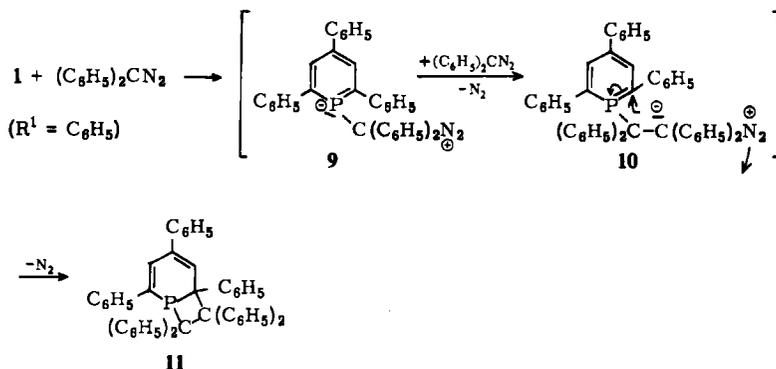


⁶⁾ J. L. Burdet und L. L. Burger, Can. J. Chem. 44, 111 (1966).

tonen an C-3 und C-5 bei $\delta = 8$ ppm mit einer großen $^3J_{P-H} = 34 - 37$ Hz und ihre langwellige Absorptionsbande bei 399–413 nm kennzeichnen sie als Derivate des λ^5 -Phosphorins. Das H-Atom der NH-Gruppe wird durch die IR-Bande bei 3000 cm^{-1} erkannt; es ist, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, leicht durch Deuterium beim Schütteln mit D_2O austauschbar. Im Massenspektrum bestätigt der intensive Molekülpeak die Molekülmasse.

Umsetzungen ohne protisches Nucleophil

Läßt man 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin in Benzol mit Diazomethan ohne Zusatz eines protischen Nucleophils reagieren, so entsteht eine tiefrote Lösung, aus der wir keine einheitliche, kristallisierte Verbindung isolieren konnten. Aus **1** und Diphenyldiazomethan, das wir 16 h in Benzol unter Rückfluß erhitzen, konnten wir dagegen in mindestens 20% eine einheitliche farblose Substanz vom Schmp. 189–190 °C gewinnen, der aufgrund der Elementaranalyse, des $^1\text{H-NMR}$ -, UV- und Massenspektrums die Struktur **11** zukommt. Man muß annehmen, daß der Primärschritt der Reaktion ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Umsetzungen in einer nucleophilen Addition des Diphenyldiazomethans an das Phosphoratom zu **9** besteht. Durch Addition eines weiteren Moleküls Diphenyldiazomethan an das C-Atom unter N_2 -Abspaltung entsteht als nächstes Reaktionsprodukt **10**, das dann vom C-Atom 2 des ambidenten λ^4 -Phosphorin-Anions unter N_2 -Abspaltung zum 4-Ring von **11** abreagiert. Der hier postulierte Reaktionsablauf hat große Ähnlichkeit mit einer von Sheehan und Izzo⁷⁾ beschriebenen Reaktion von Phenylisocyanat mit 2 mol Diazomethan, bei der unter N_2 -Abspaltung das β -Lactam entsteht.



Der Molekülpeak von **11** ($M^+ = 656$) ist zugleich der intensivste Peak; durch hochauflösende Massenspektroskopie wird die für **11** durch Elementaranalyse gesicherte Formel $\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{P}$ bestätigt. Unter Abspaltung von Diphenylmethyl (167) entsteht das Kation $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{P}$ bei $m/e = 489$. Die Abwesenheit von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin und dessen Folgeprodukten läßt erkennen, daß der Abbau im Massenspektrometer nicht unter Spaltung zu Tetraphenyläthylen und dem λ^3 -Phosphorin vor sich geht*).

* Wir danken Herrn Dr. Klaus Steinbach für die Aufnahme der Massenspektren und seine Hilfe bei der Interpretation.

⁷⁾ J. C. Sheehan und P. T. Izzo, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4091 (1949).

Wir haben dem *Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft* für ein Stipendium (Dr. Kieselack), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die finanzielle Unterstützung zu danken.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, nicht korrigiert. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte S-60-T und Varian XL-100-15 (δ -Werte, TMS innerer Standard). — UV-Spektren: Beckman-Acta-V-Spektrometer. — Massenspektren: Varian-MAT 711 mit dem Rechner Varian-Spektrosystem.

2,4,6-Triphenylphosphorin wird aus *2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat*⁸⁾ mit Phosphoniumjodid nach *Märkl*⁹⁾ dargestellt.

4-Benzyl-2,6-diphenylphosphorin wird aus *4-Benzyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat*¹⁰⁾ (30 g) mit Phosphoniumjodid (22.5 g) und CaCO_3 (5.0 g) in 500 ml *n*-Butanol durch 10stdg. Erhitzen in einer Druckbirne bei 130°C in 62% Ausb. erhalten. Schmp. 96–97°C.

Am geeignetsten für die Darstellung des Pyryliumsalzes scheint uns der Weg über das *2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat*, das nach *Metzheritskii* und *Dorofeenko*¹¹⁾ erhalten wird: Zu einem Gemisch aus 1037 g (7.0 mol) Orthoameisensäure-triäthylester und 360 g (3.0 mol) Acetophenon werden bei 70°C unter Rühren 215 g (1.5 mol) 70proz. HClO_4 getropft, so daß die Lösung gelinde siedet. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 165 g (34%).

4-Benzyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat: Zu einer Suspension von 134 g (0.40 mol) *2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat* in 750 ml absol. Äther wird unter Rühren eine äther. Lösung von *Benzylmagnesiumchlorid* [aus 14.4 g (0.60 mol) Mg in 60 ml Äther und 75 g (0.60 mol) *Benzylchlorid* in 110 ml Äther] rasch zugegeben. Nach 30 min Nachrühren bei Raumtemp. zersetzt man mit gesättigtem, wäbrigem NH_4Cl , trennt die organische Phase ab und wäscht sie mit 1 *N* Na_2CO_3 und Wasser. Nach sorgfältigem Trocknen über Na_2SO_4 verbleiben nach Abdampfen des Äthers im Rotavapor 90% der ber. Menge an rohem *4-Benzyl-2,6-diphenyl-4H-pyran*. Es wird in 600 ml absol. Dimethoxyäthan gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. mit 90 Gew.-% *Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat*¹²⁾ versetzt. Nach 3stdg. Rühren saugt man das ausgefallene, durch *Triphenylmethan* verunreinigte Pyryliumsalz ab; durch 1- bis 2-maliges Aufschlämmen in THF wird es rein erhalten. Ausb. 112 g (69%).

2,6-Di-tert-butylpyrylium-perchlorat wird mit 70% Ausb. in Analogie zu l. c.¹¹⁾ aus 741 g (5.4 mol) Orthoameisensäure-triäthylester, 200 g (2.0 mol) Pinacolon und 144 g (1.0 mol) 70proz. HClO_4 erhalten.

*2,4,6-Tri-tert-butylpyrylium-tetrafluoroborat*¹³⁾ bildet sich aus 1.25 g des obigen Pyrylium-perchlorats mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid [aus 16.8 g (0.70 mol) Magnesium und 64.2 g (0.70 mol) *tert*-Butylchlorid in 500 ml absol. Äther]. Das rohe *2,4,6-Tri-tert-butyl-4H-pyran* (92 g) wird in 500 ml Dimethoxyäthan mit 125 g *Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat* bei Raumtemp. dehydriert und das Rohprodukt aus 1,2-Dichloräthan in 71proz. Ausb. mit Äther als reines Pyrylium-tetrafluoroborat gefällt.

⁸⁾ K. Dimroth, C. Reichardt und K. Vogel, *Org. Syn.*, Coll. Vol. 5, 1135 (1973); R. Lombard und J. P. Stephan, *Bull. Soc. Chim. France* 1958, 1458.

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

¹⁰⁾ K. H. Wolf, *Dissertation*, Univ. Marburg 1961.

¹¹⁾ V. V. Metzheritskii und G. N. Dorofeenko, *Zh. Org. Khim.* 3, 1533 (1967) [*C. A.* 68, 68 821c (1968)].

¹²⁾ H. J. Dauben, L. R. Honnen und K. H. Harmon, *J. Org. Chem.* 25, 1442 (1960).

¹³⁾ K. Dimroth und W. Mach, *Angew. Chem.* 80, 489 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7, 460 (1968).

Tab. 3. Nach Gleichung 1 \rightarrow 4 erhaltene λ^5 -Phosphorine 4

4 lfd. Nr.	$-\lambda^5$ -phosphorin	Schmp. (°C) (nicht korr.)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N		
1	1-Methoxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	amorph	81	$C_{21}H_{23}OP$ (370.4)	Ber. 81.07	6.26	
2	4-Benzyl-1-methoxy-1-methyl-2,6-diphenyl-	127–128	85	$C_{26}H_{25}OP$ (384.5)	Ber. 81.23	6.55	
3	1-Äthoxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	114–116	58	$C_{26}H_{25}OP$ (384.5)	Ber. 81.23	6.55	
4	1-Äthoxy-4-benzyl-1-methyl-2,6-diphenyl-	92–94	57	$C_{27}H_{27}OP$ (398.5)	Ber. 81.38	6.83	
5	1-Isopropoxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	161–164	53	$C_{27}H_{27}OP$ (398.5)	Ber. 81.38	6.83	
6	4-Benzyl-1-isopropoxy-1-methyl-2,6-diphenyl-	109–110	63	$C_{28}H_{29}OP$ (412.5)	Ber. 81.53	7.09	
7	1-Benzoyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	133–135	60	$C_{31}H_{27}OP$ (446.5)	Ber. 83.39	6.09	
8	1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	120–122	76	$C_{27}H_{25}OP$ (396.5)	Ber. 81.80	6.36	
9	1-(2-Chloräthoxy)-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	128–130	68	$C_{26}H_{24}ClOP$ (418.9)	Ber. 74.55	5.77	
10	1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-(2,2,2-trichloräthoxy)-	183–187	100	$C_{26}H_{22}Cl_3OP$ (487.8)	Ber. 64.02	4.54	
11	4-Benzyl-1-methyl-1-phenoxy-2,6-diphenyl-	147–150	77	$C_{31}H_{27}OP$ (446.5)	Ber. 83.39	6.09	
12	1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxo)-	172–174	75	$C_{31}H_{27}OP$ (446.5)	Ber. 83.39	6.09	
13	4-Benzyl-1-methyl-2,6-diphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxo)-	145–147	87	$C_{32}H_{29}OP$ (460.6)	Ber. 83.45	6.35	
14	1-Mesityloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl-	104–106	77	$C_{33}H_{31}OP$ (474.6)	Ber. 83.52	6.58	
15	1-Methyl-1-methylthio-2,4,6-triphenyl-	amorph	98	$C_{25}H_{23}PS$ (386.5)			
16	1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-piperidino-	160–163	60	$C_{29}H_{30}NP$ (423.5)	Ber. 82.24	7.14	3.31
17	1-Äthyl-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-	133–134	91	$C_{26}H_{25}OP$ (384.5)	Ber. 81.23	6.55	
18	1-Äthyl-4-benzyl-1-methoxy-2,6-diphenyl-	89–90	80	$C_{27}H_{27}OP$ (398.5)	Ber. 81.38	6.83	
19	1-Äthoxy-1-äthyl-2,4,6-triphenyl-	138–139	76	$C_{27}H_{27}OP$ (412.5)	Ber. 81.38	6.83	
20	1-Äthyl-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl-	120–123	39	$C_{28}H_{29}OP$ (412.5)			
21	1-Äthyl-1-allyloxy-2,4,6-triphenyl-	99–100	76	$C_{28}H_{27}OP$ (410.5)	Ber. 81.93	6.63	
22	1-Äthyl-2,4,6-triphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxo)-	184–185	83	$C_{32}H_{29}OP$ (460.6)	Ber. 83.45	6.35	
23	1-Benzyl-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-	129–132	36	$C_{31}H_{27}OP$ (446.5)	Ber. 83.39	6.10	
24	1,4-Dibenzyl-1-methoxy-2,6-diphenyl-	123–125	65	$C_{32}H_{29}OP$ (460.6)	Ber. 83.45	6.35	

Tab. 3 (Fortsetzung)

4 lfd. Nr.	-λ ⁵ -phosphorin	Schmp. (°C) (nicht korrt.)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
					C	H	N
25	1-Benzyl-2,4,6-triphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxyl)	154–156	68	C ₃₇ H ₃₁ OP (522.6)	Ber. 85.03 Gef. 84.68	5.98 5.90	
26	1,4-Dibenzyl-2,6-diphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxyl)	162–164	45	C ₃₈ H ₃₃ OP (536.7)	Ber. 85.05 Gef. 85.07	6.20 6.12	
27	1-Methoxy-1-(4-methylbenzyl)-2,4,6-triphenyl-	93–95	80	C ₃₂ H ₂₉ OP (460.6)	Ber. 83.45 Gef. 83.20	6.35 6.38	
28	1-Äthoxycarbonylmethyl-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-	147–150	99	C ₂₈ H ₂₇ O ₃ P (442.5)	Ber. 76.00 Gef. 76.10	6.15 6.05	
29	1-Äthoxycarbonylmethyl-4-benzyl-1-methoxy-2,6-diphenyl-	105–107	60	C ₂₉ H ₂₉ O ₃ P (456.5)	Ber. 76.30 Gef. 76.0	6.40 6.40	
30	1-Äthoxy-1-äthoxycarbonylmethyl-2,4,6-triphenyl-	104–106	77	C ₂₉ H ₂₉ O ₃ P (456.5)	Ber. 76.30 Gef. 76.41	6.40 6.49	
31	1-Äthoxycarbonylmethyl-4-benzyl-2,6-diphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxyl)	98–100	54	C ₃₅ H ₃₃ O ₃ P (532.6)	Ber. 78.93 Gef. 78.86	6.25 5.90	
32	1-Äthoxycarbonylmethyl-4-benzyl-2,6-diphenyl-1-piperidino-	116–117	75	C ₃₂ H ₃₄ NO ₂ P (495.6)	Ber. 77.55 Gef. 77.44	6.92 6.95	2.83 2.80
33	1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1-(2,2,2-trifluoräthyl)-	188–189	88	C ₂₆ H ₂₂ F ₃ OP (438.4)	Ber. 71.23 Gef. 71.48	5.06 5.06	
34	2,4,6-Triphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxyl)-1-(2,2,2-trifluoräthyl)-	168	76	C ₃₂ H ₂₆ F ₃ OP (514.5)	Ber. 74.70 Gef. 74.89	5.09 5.07	
35	2,4,6-Triphenyl-1-piperidino-1-(2,2,2-trifluoräthyl)-	144–145	32	C ₃₀ H ₂₉ F ₃ NP (491.5)	Ber. 73.31 Gef. 73.16	5.95 5.79	2.85 2.56
36	1-Diphenylmethyl-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-	203–205	69	C ₃₇ H ₃₁ OP (522.6)	Ber. 85.03 Gef. 85.15	5.98 5.88	
37	4-Benzyl-1-diphenylmethyl-1-methoxy-2,6-diphenyl-	120–121	65	C ₃₈ H ₃₃ OP (536.7)	Ber. 85.05 Gef. 85.35	6.20 6.12	
38	1-Diphenylmethyl-2,4,6-triphenyl-1-(<i>p</i> -tolyl-oxyl)-	173–176	76	C ₄₃ H ₃₅ OP (598.7)	Ber. 86.26 Gef. 86.12	5.89 5.84	
39	1-(Di- <i>p</i> -tolylmethyl)-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-	170–172	35	C ₃₉ H ₃₅ OP (550.7)	Ber. 85.06 Gef. 85.71	6.41 6.32	

2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphorin¹³⁾ aus 15 g (0.040 mol) des Pyrylium-tetrafluorborats mit 10 g (0.060 mol) PH₄J und 2.5 g CaCO₃ in 250 ml *n*-Butanol im Druckkolben bei 125°C. Nach Einrotieren, Aufnehmen in Benzol und Chromatographie an Kieselgel (Akt.-Stufe III) aus wenig Benzol/Methanol Ausb. 3.7 g (35%).

Phenyldiazomethan^{14,16}, *p*-Tolyldiazomethan¹⁴, Diphenyldiazomethan¹⁵, Di-*p*-tolyl-diazomethan¹⁶ wurden nach den angegebenen Vorschriften in Petroläther hergestellt, 2,2,2-Trifluordiazoäthan nach l. c.¹⁷.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von λ^3 -Phosphorinen mit Diazomethan oder Diazoäthan in Gegenwart von Nucleophilen (Tab. 3, lfd. Nr. 1 – 22)

Zu einer Lösung von 1 mmol λ^3 -Phosphorin und überschüssigem Nucleophil (Alkohol, Phenol, Thiol, Amin) in ca. 25 ml sauerstofffreiem, absol. Benzol wird bei Raumtemp. unter Rühren eine äther. oder petroläther. Diazoalkanlösung getropft. Die Lösung wird unter heftiger N_2 -Entwicklung augenblicklich gelb- bis gelbgrün-fluoreszierend. Die Diazoalkanzugabe wird so lange fortgesetzt, bis dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Benzol/Petroläther 1:1) kein λ^3 -Phosphorin mehr nachzuweisen ist. Nach 10 – 20 min Nachrühren wird im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. eingedampft. Die Reaktion verläuft so einheitlich, daß in allen Fällen Filtrieren über 50 g Kieselgel in Benzol zur Abtrennung polarer Nebenprodukte ausreicht. Umkristallisiert wird aus Methanol, Äthanol oder wenig Benzol/Methanol.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von λ^3 -Phosphorinen mit Phenyldiazomethan in Gegenwart von Alkoholen bzw. Phenolen (Tab. 3, lfd. Nr. 23 – 27)

Eine Lösung von 2 mmol λ^3 -Phosphorin, 3 – 5 mmol dest. Phenyldiazomethan und überschüssigem Nucleophil in ca. 25 ml sauerstofffreiem absol. Benzol wird unter N_2 20 – 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird im Rotationsverdampfer eingengt und durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petroläther-Gemischen als Laufmittel getrennt. Kristallisation der 1-Alkoxy(aryloxy)-1-benzyl- λ^5 -phosphorine erfolgt aus Äthanol bzw. Benzol/Äthanol.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 2,2,2-Trifluordiazoäthan mit λ^3 -Phosphorinen in Gegenwart von Nucleophilen (Tab. 3, lfd. Nr. 33 – 35)

λ^3 -Phosphorin und überschüssiges 2,2,2-Trifluordiazoäthan werden mit überschüssigem Nucleophil (Alkohol, Phenol, Amin) in absol. Benzol in einem Druckkolben erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird auf Abwesenheit von Ausgangsphosphorin geprüft und gegebenenfalls nach weiterer Zugabe von Diazoverbindung erneut erhitzt. Bei vollständiger Umsetzung wird an Platten von Kieselgel chromatographiert und umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Diaryldiazomethanen bzw. Diazoessigester mit λ^3 -Phosphorinen in Gegenwart von Nucleophilen (Tab. 3, lfd. Nr. 28 – 32 und 36 – 39)

Zu einer unter N_2 siedenden Lösung von λ^3 -Phosphorin und überschüssigem Nucleophil (Alkohol, Phenol, Amin) in absol. stickstoffgesättigtem Benzol wird portionsweise soviel Diazoverbindung zugefügt, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsphosphorin mehr nachzuweisen ist. Die abgekühlte Reaktionslösung wird eingedampft und im Falle der Diaryldiazomethane dünnschichtchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet, um von den in beträchtlichen Mengen als Beiprodukt anfallenden Benzophenon-azinen zu trennen. Im Falle der Umsetzungen des Diazoessigesters genügt eine Reinigung über eine kurze, mit Kieselgel beschickte Säule. Die weniger polaren Nebenprodukte (im wesentlichen Fumarsäureester), die mit dem Eluat aufgefangen werden, stören die Kristallisation in Alkohol nicht und verbleiben in der Mutterlauge.

1-Methoxy-1-methylamino-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (8a): Zu einer Lösung von 324 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin und 2 ml Methanol in 50 ml Benzol werden in Abständen von je 90 min 3 Portionen von Methylazid (aus je 10 mmol Dimethylsulfat mit NaN_3) gegeben.

¹⁴ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 10/4, S. 568, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

¹⁵ G. Lock und K. Stach, Ber. Deut. Chem. Ges. 76, 1252 (1943) (über das Hydrazon mit HgO).

¹⁶ l. c.¹⁴, S. 569.

¹⁷ J. H. Atherton und R. Fields, J. Chem. Soc. C 1967, 1450.

Zwischenzeitlich wird auf 70°C erhitzt. Einengen im Rotationsverdampfer, dünn-schichtchromatographische Trennung an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (1:1) und 2maliges Umkristallisieren aus Äthanol/Methanol ergibt 215 mg (56%) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 127–128°C.

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 1.86 ppm (d, 1H, ²J_{P-H} = 15 Hz); 1.88 (d, 3H, ³J_{P-H} = 13 Hz); 3.02 (d, 3H, ³J_{P-H} = 14 Hz); 7.05–7.67 (m, 15 arom. H); 8.09 (d, 2H, ³J_{P-H} = 34 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 413 nm (ε = 2.02 · 10⁴); 312 (2.12 · 10⁴); 269 (1.78 · 10⁴). – IR (KBr): 3400 cm⁻¹ (NH-Valenz). – MS (75 eV): m/e = 385 (100%, M⁺), 293 (4), 193 (11).

C₂₅H₂₄NOP (385.5) Ber. C 77.90 H 6.28 N 3.63 Gef. C 77.82 H 6.13 N 3.65

1-Anilino-1-phenoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (8c): 324 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin in 50 ml Benzol und 94 mg (1.0 mmol) Phenol werden mit 0.1 ml Phenylazid 5 h unter Rückfluß gekocht. In Abständen von jeweils 1 h werden noch 4 mal je 0.1 ml Phenylazid hinzugefügt. Nach dem Einengen wird in Benzol über 50 g Kieselgel (Akt.-Stufe III) chromatographiert. Ausb. 225 mg (44%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 181–185°C (aus Äthanol).

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 5.17 ppm (d, 1H, PNH, ²J_{P-H} = 4 Hz); 6.43–7.63 (m, 25 arom. H); 8.04 (d, 2H, H_{3,5}, ³J_{P-H} = 37 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 399 nm (ε = 1.60 · 10⁴); 307 (1.96 · 10⁴); 264 (1.86 · 10⁴). – IR (KBr): 3320 cm⁻¹ (NH-Valenz). – MS (75 eV): m/e = 509 (93%).

C₃₅H₂₈NOP (509.6) Ber. C 82.50 H 5.54 N 2.75 Gef. C 82.62 H 5.43 N 2.68

1-Anilino-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (8b): Wird wie vorstehend mit Phenylazid, das zuvor durch Ausschütteln seiner benzolischen Lösung mit 2 N NaOH von Phenol befreit wurde, in siedendem Benzol und Methanol (1.0 mmol) in 30% Ausb. erhalten. Schmp. 193–195°C.

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 3.07 ppm (d, 3H, ³J_{P-H} = 14 Hz); 4.87 (d, 1H, ²J_{P-H} = 5 Hz); 6.33–7.5 (m, 20H); 8.36 (d, 2H, ³J_{P-H} = 36 Hz). – MS (75 eV): m/e = 447 (100%, M⁺), 355 (95), 323 (10%).

C₃₀H₂₆NOP (447.5) Ber. C 80.51 H 5.86 N 3.13 Gef. C 80.42 H 5.86 N 3.09

1-Methoxy-1-(4-nitroanilino)-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (8d): Zu einer siedenden Lösung von 324 mg (1.0 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin und 2 ml Methanol in 50 ml Benzol wird portionsweise solange 4-Nitrophenylazid gefügt, bis dünn-schichtchromatographisch kein λ⁵-Phosphorin mehr nachzuweisen ist (insgesamt 4 mmol). Einengen im Rotationsverdampfer, dünn-schichtchromatographische Trennung an Kieselgel mit Benzol und Umkristallisieren aus Benzol/Methanol liefert 400 mg (81%) dunkelrote Kristalle, die im abgeschmolzenen Röhrchen bei 134–138°C schmelzen.

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 3.05 ppm (d, 3H, ³J_{P-H} = 14 Hz); 5.20 (breites s, NH); 5.79 (Tiefeldteil des dd des AA'BB'-Systems der 4-Nitroanilino-Gruppe, 2H); 6.90–7.60 (m, arom. H); 7.97 (d, 2H, H_{3,5}, ³J_{P-H} = 36 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 400 nm (ε = 1.56 · 10⁴); 304 (2.89 · 10⁴). – MS (75 eV): m/e = 492 (100%, M⁺); 323 (10.6).

C₃₀H₂₅N₂O₃P (492.5) Ber. C 73.16 H 5.12 Gef. C 72.61 H 5.54

2,4,6,7,7,8,8-Heptaphenyl-1-phosphabicyclo[4.2.0]cycloocta-2,4-dien (11): 0.975 g (3.0 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin und 0.80 g (4.0 mmol) Diphenyldiazomethan werden 16 h in Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einrotieren wird mit Eisessig versetzt und die ausgefallenen Kristalle aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 400 mg (20%) farblose Kristalle vom Schmp. 189–190°C.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.25 ppm (1H, dd, ³J_{P-H} = 2.5–3 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz); 6.20 (1H, dd, ³J_{P-H} = 2.5–3, ⁴J_{H-H} = 3 Hz); 6.6–7.6 (35H, m). – ³¹P-NMR (C₆D₆/85proz. H₃PO₄, extern): δ = +106.7 ppm. – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 271 nm (ε = 2.43 · 10⁴). – MS (75 eV): m/e = 656 (100%, M⁺), 489 (24), 411 (3), 389 (5), 167 (18), 165 (11).

C₄₉H₃₇P (656.8) Ber. C 89.60 H 5.68 P 4.72 Gef. C 89.41 H 5.87 P 4.54

[32/75]