

λ^5 -Phosphorine durch Umwandlung funktioneller Gruppen am Phosphoratom

Karl Dimroth* und Peter Kieselack

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

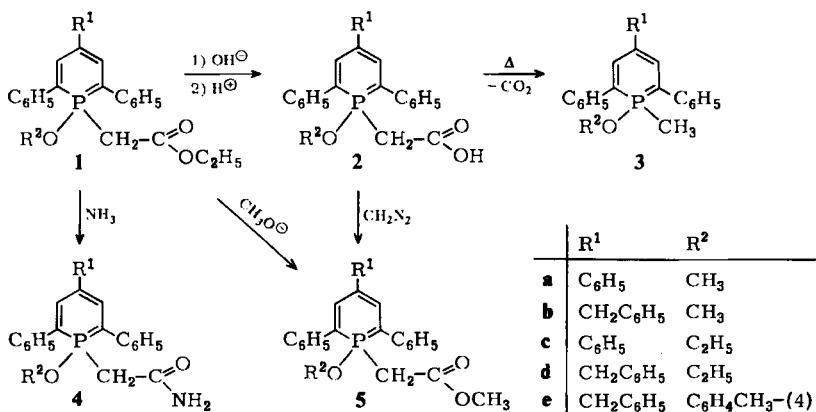
Eingegangen am 29. Januar 1975

Die Äthoxycarbonylgruppe von 1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-1-essigsäure-äthylester (1a) kann ohne Zerstörung des λ^5 -Ringsystems verseift (2a), umgeestert (5a) oder zur Alkoholgruppe (6) reduziert werden. 6 wird über das Tosylat in das 1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1-vinyl- λ^5 -phosphorin (8), das erste λ^5 -Phosphorin mit ungesättigter aliphatischer Seitenkette am Phosphoratom, übergeführt.

λ^5 -Phosphorins by Transformation of Functional Groups at the Phosphorus Atom

The ethoxycarbonyl group of ethyl 1-methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-1-acetate (1a) can be hydrolyzed (2a), transesterified (5a), or reduced to an alcoholic group (6) without destroying the λ^5 -ring system. 6 is transformed *via* the tosylate into the 1-methoxy-2,4,6-triphenyl-1-vinyl- λ^5 -phosphorin (8), the first λ^5 -phosphorin with an unsaturated side chain at the phosphorus atom.

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ haben wir berichtet, daß die 1-Alkoxy- λ^5 -phosphorin-1-essigsäure-äthylester 1a–e leicht aus den entsprechenden λ^3 -Phosphorinen mit Diazoessigsäure-äthylester in Gegenwart der betreffenden Alkohole erhalten werden. Die überraschende Beständigkeit des λ^5 -Ringsystems²⁾ forderte zu Versuchen heraus, die



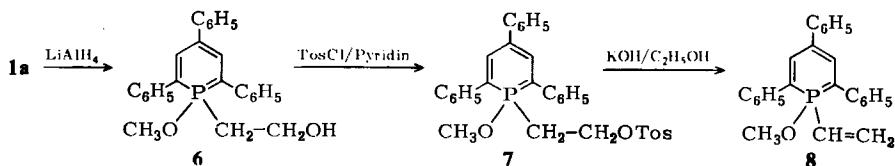
¹⁾ P. Kieselack, C. Hélland und K. Dimroth, Chem. Ber. 108, 3656 (1975), vorstehend.

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

Äthoxycarbonylmethylgruppe unter Erhaltung des λ^5 -Phosphorinringes chemisch abzuwandeln. Als Modellsbstanzbenutzten wir hierfür die in praktisch quantitativer Ausbeute zugänglichen λ^5 -Phosphorine **1 a** und **b**.

Durch kurzes Kochen in wäßrig/methanolischer Kalilauge werden die Ester **1 a**, **b** hydrolysiert. Die freien Carbonsäuren **2 a**, **b** spalten, besonders in Lösung, leicht Kohlendioxid ab, wobei die zuvor¹⁾ beschriebenen Verbindungen **3 a**, **b** entstehen. Hierbei läßt sich ESR-spektroskopisch ein Radikal mit einer Phosphorkopplungskonstanten $a_p \approx 23$ Gauß beobachten, das nach beendeter Decarboxylierung wieder verschwindet. Die leichte Bildung des Radikals dürfte auch der Grund sein, warum die ¹H-NMR-Spektren der freien Carbonsäuren schlecht aufgelöst sind. Wir konnten die Säuren nicht analysenrein erhalten. Mit Diazomethan lassen sie sich jedoch glatt in die Methylester **5 a**, **b** überführen, die auch direkt aus **1 a**, **b** durch Umesterung mit Methanol/KOH erhalten werden.

Durch Reduktion des Äthylesters **1 a** mit Lithiumalanat bildet sich mit 80% Ausbeute der kristallisierte Alkohol **6**, der mit Tosylchlorid in Pyridin das Tosylat **7** ergibt. Ein Versuch, **7** durch DMSO/KHCO₃ in den Aldehyd zu überführen, ergab neben mehreren anderen, nicht identifizierten Produkten, das 1-Methoxy-1-vinyl- λ^5 -phosphorin **8**, das rein und mit 71% Ausbeute durch kurzes Kochen des Tosylats **7** mit äthanolischer Kalilauge erhalten wird. Es ist das erste λ^5 -Phosphorin mit einer ungesättigten Seitenkette am Phosphoratom.



Die Elektronen- und ¹H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen liefern die erwarteten Daten. Von größerem Interesse sind die Massenspektren. **8** zeichnet sich durch eine besonders große thermische Stabilität aus, denn der Molekülpeak ist zugleich der 100%-Peak, daneben gibt es nur sehr wenige Peaks mit Intensitäten kleiner als 5%. Dagegen findet man bei dem Toluolsulfonsäureester **7** erwartungsgemäß eine größere Zahl, z. T. intensiver Peaks. Auch hier ist $m/e = 382$, der Zerfall zu **8**, der intensivste. Daneben beobachtet man den Peak des 1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-Kations ($m/e = 355$), der im Massenspektrum von **8** fehlt und durch Abspaltung des gesamten Tosyloxy-äthyl-Restes entstanden sein muß. Interessant ist auch der Peak $m/e = 186$ für Toluolsulfonsäure-methylester, der offenbar durch eine intramolekulare Umlagerung der Methylgruppe des OCH₃-Restes an die Toluolsulfonsäuregruppe gebildet wurde.

Wir danken dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft für ein Stipendium für Herrn Dr. P. Kieselack und Frau C. Helland für ihre Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, nicht korrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Gerät S-60-T und Varian XL-100-15 (TMS innerer Standard). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 437. — UV-Spektren: Beckman-Acta-V-Spektrometer. — Massenspektren: Varian-MAT 711 mit dem Rechner Varian-Spektrosystem.

Hydrolyse von 1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-1-essigsäure-äthylester (1a) zur freien Carbonsäure 2a: 1.5 g (3.4 mmol) **1a** werden in 50 ml 90proz. Methanol mit 0.40 g KOH (90 mmol) 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen wird auf 0°C abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert, wobei die freie Carbonsäure ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, wäßrigem Methanol und Petroläther (60–70°C) gewaschen: 1.2 g (80%) amorphes gelbes Pulver, das bei 124°C unter CO₂-Abspaltung und Bildung von 1-Methoxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**3a**)¹⁾ schmilzt.

C₂₆H₂₃O₃P (414.4) Ber. C 75.35 H 5.59 Gef. C 75.68 H 5.78

In analoger Weise wird 4-Benzyl-1-methoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-1-essigsäure-äthylester (**1b**) zur Säure **2b** hydrolysiert. Bei kurzem Erwärmen in Benzol entsteht aus der freien Säure unter CO₂-Abspaltung 4-Benzyl-1-methoxy-1-methyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**3b**) vom Schmp. 127–128°C¹⁾.

1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-1-essigsäure-methylester (5a)

a) Eine Lösung von 0.25 g **2a** in 5 ml Äther wird mit Diazomethan in Äther versetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird an Kieselgelplatten mit Benzol/Petroläther (60–70°C) chromatographiert. Anreiben mit Methanol gelbgrüne Kristalle: 0.235 g (90%), nach dem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 134–136°C.

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 2.75 ppm (s, 3H); 2.97 (d, 3H, J_{P-H} = 14 Hz); 3.23 (d, 2H, J_{P-H} = 20 Hz); 6.97–7.57 (m, 15H); 7.88 (d, 2H, J_{P-H} = 32 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 416 nm (ϵ = 18300); 311 (20800); 270 (17800). – IR (KBr): 1113 cm⁻¹ (C–O); 1738 (C=O).

C₂₇H₂₅O₃P (428.5) Ber. C 75.69 H 5.88 Gef. C 75.56 H 5.72

b) Den gleichen Methylester erhält man aus **1a** durch Kochen in absol. Methanol unter Zugabe von wenig (ca. 1%) festem KOH in 80% Ausbeute.

In analoger Weise wird 4-Benzyl-1-methoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-1-essigsäure-methylester (**5b**) aus der Säure **2b** mit Diazomethan und aus dem Äthylester **1b** mit CH₃OH/KOH erhalten: gelbe Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 124–125°C.

¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 3.18 ppm (s, 3H); 3.25 (d, 2H, J_{P-H} = 20 Hz); 3.3 (d, 3H, J_{P-H} = 14 Hz); 6.9–7.43 (m, 15H); 7.19 (d, 2H, J_{P-H} = 31 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 412 nm (ϵ = 17800); 237 (25300). – IR (KBr): 1130 cm⁻¹ (C–O); 1734 (C=O).

(1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-1-yl)acetamid (4a): In einem Druckkolben werden 200 ml Methanol, in dem etwas Natrium gelöst worden war, bei 0°C mit NH₃ gesättigt. Nach Zugabe von 1.33 g (3.0 mmol) **1a** wird 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abdampfen i. Vak. wird an Kieselgel, Akt.-Stufe III, mit Benzol/Essigester (1:1) chromatographiert. Neben dem Methylester **5a** (0.22 g, 17%) werden 0.75 g (60%) Amid isoliert, das zwar aus Benzol/Petroläther (60–80°C) kristallisiert, aber nicht analysenrein erhalten wurde.

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 2.93 ppm (d, 3H, J_{P-H} = 14 Hz); 3.15 (d, 2H, J_{P-H} = 20 Hz); 4.43 und 5.9 (breites s, je 1H); 6.87–7.6 (m, 15H); 7.89 (d, 2H, J_{P-H} = 31 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 421 nm (ϵ = 13100); 311 (15100); 269 (13100). – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O); 3470 (N–H).

1-(2-Hydroxyäthyl)-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (6): 0.44 g (0.10 mmol) **1a** werden in 50 ml Äther mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemp. reduziert. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. zersetzt man unter Eiskühlung mit Wasser, extrahiert mit Äther, dampft ein und chromatographiert an Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1). Aus der Benzol-Lösung erhält man durch vorsichtiges Zugeben von Petroläther (60–70°C) 0.32 g (80%) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 102–104°C.

¹H-NMR (C₆H₆/TMS): δ = 0.63 ppm (t, 1 H, J_{H-H} = 6 Hz); 2.23–3.5 (m, 4 H); 2.9 (d, 3 H, J_{P-H} = 13 Hz); 6.8–7.53 (m, 15 H); 7.83 (d, 2 H, J_{P-H} = 29 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 420 nm (ε = 21400); 311 (23800); 270 (22700). – IR (KBr): 3250 cm⁻¹ (O–H).

C₂₆H₂₅O₂P (400.5) Ber. C 77.98 H 6.29 Gef. C 78.00 H 6.35

1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1-[2-(tosyloxy)äthyl]-λ⁵-phosphorin (7): 0.45 g (0.10 mmol) **6** und 0.60 g Tosylchlorid in 40 ml Pyridin werden 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach gießt man in Wasser, extrahiert mit Äther, den man mit Wasser wäscht und über Na₂SO₄ trocknet. Durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol und Kristallisation aus Äthanol 0.44 g (79%) gelbe Nadeln vom Schmp. 134–135°C.

¹H-NMR (C₆H₆/TMS): δ = 1.83 ppm (s, 3 H); 2.63 (dt, 2 H, J_{P-H} = 17, J_{H-H} = 7 Hz); 2.88 (d, 3 H, J_{P-H} = 14 Hz); 3.65 (dt, 2 H, J_{P-H} = 13, J_{H-H} = 7 Hz); 6.5–6.7 und 7.0–7.5 (m, 19 H); 7.78 (d, 2 H, J_{P-H} = 30 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 422 nm (ε = 18000); 314 (19600); 273 (17600).

C₃₃H₃₁O₄PS (554.7) Ber. C 71.46 H 5.63 Gef. C 71.53 H 5.40

1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-1-vinyl-λ⁵-phosphorin (8): 0.55 g (0.10 mmol) **7** werden 7 min in 5proz. äthanol. KOH unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisieren und Einengen chromatographiert man an Kieselgelplatten mit Benzol/Petroläther (60–70°C) (1:1) und kristallisiert aus Äthanol: 0.27 g (71%) gelbe Kristalle, Schmp. 104–105°C.

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 3.90 ppm (d, 3 H, J_{P-H} = 14 Hz); 4.77–6.43 (m); 6.80–7.30 (m, 15 H); 8.01 (d, 2 H, J_{P-H} = 30 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 427 nm (ε = 13600); 313 (15300); 282 (15000).

C₂₆H₂₃OP (382.4) Ber. C 81.85 H 6.06 Gef. C 81.74 H 5.96

[34/75]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1975 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 – Telefon (06201)14031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photopyrint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, D-6000 Frankfurt/Main 1, Großer Hirschgraben 17/21, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 540. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 58. – (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.