

λ^5 -Phosphorin-Derivate mit funktionellen Gruppen am Phosphorinring: 1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin

Karl Dimroth* und Manfred Lückoff

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg a. d. Lahn

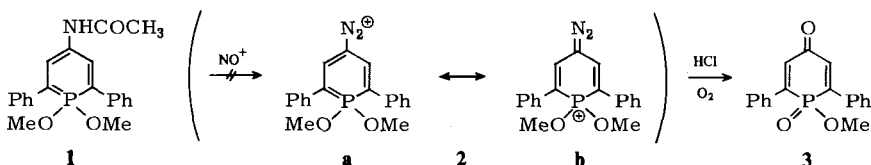
Eingegangen am 25. Januar 1980

Ausgehend von 4-Acetylamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**1**) konnten wir über die bei der Hydrolyse entstehenden einfach bzw. doppelt ungesättigten Ketone **7** bzw. **3** nach Deprotonieren bzw. Reduktion und Alkylieren 1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**8**) darstellen und als beständigen, kristallisierten Tricarbonylchrom-Komplex **9** charakterisieren. In ähnlicher Weise wurde auch 1,4-Dimethoxy-1,2,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**10**) erhalten und in den Tricarbonylchrom-Komplex **11** übergeführt.

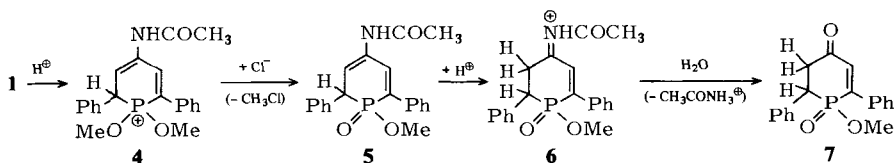
λ^5 -Phosphorine Derivatives with Functional Groups at the Phosphorine Ring: 1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorine

4-Acetylamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorine (**1**) was hydrolyzed under various conditions to the one- or twofold unsaturated ketones **7** and **3**, resp. These ketones were deprotonated or reduced and methylated to 1,1,4-trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorine (**8**) which was characterized as stable crystalline tricarbonylchromium complex **9**. In a similar manner 1,4-dimethoxy-1,2,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine (**10**) was obtained and transformed into the tricarbonylchromium complex **11**.

Bisher sind nur wenige Derivate des λ^5 -Phosphorins mit funktionellen Gruppen am Heteroring erhalten worden¹⁾. Versuche, aus dem durch acetylierende Reduktion von 4-Arylazo-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinen²⁾ leicht zugänglichen 4-Acetylamino- λ^5 -phosphorin-Derivat **1**^{b)}, dessen Kristallstruktur inzwischen bestimmt³⁾ und mit seinem ebenen Ring in vollständiger Übereinstimmung mit anderen, ähnlichen λ^5 -Phosphorin-Derivaten gefunden wurde⁴⁾, durch Hydrolyse das freie Amin herzustellen, ergaben nur äußerst luftempfindliche Öle. Es gelang nicht, hieraus durch Diazotieren, ebenso wie durch Nitrosieren von **1** und nachfolgende thermische Umlagerung⁵⁾, das 4-Diazo- λ^5 -phosphorin-Derivat **2** herzustellen. Statt dessen erhielten wir stets nur das bereits auf anderem Wege gewonnene^{6,10)} ungesättigte Keton **3**. Da dieses auch aus **1** mit alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Luft entsteht, ist nicht sicher, ob auf dem erstgenannten Weg die Diazoverbindung **2** durchlaufen wird.

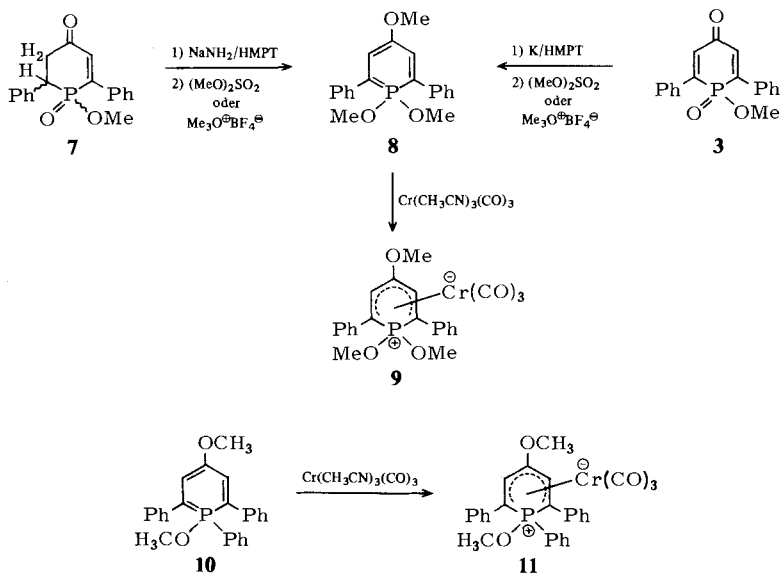


Hydrolyse mit alkoholischer Schwefelsäure unter Ausschluß von Luft verändert **1** selbst bei längerem Kochen nicht. Dagegen entsteht aus **1** mit alkoholischer Salzsäure unter Stickstoff neben Acetamid und – hier nicht nachgewiesenem – Methylchlorid in 66% Ausbeute das nur einfach ungesättigte Keton **7**. Wir nehmen an, daß **1** zunächst zu **4** protoniert wird, das in bekannter Weise⁷⁾ in **5** übergeht. Dieses wird dann als Enamin-Derivat zu **6** protoniert und zum ungesättigten Keton **7** hydrolysiert.



Mit Selenoxid wird **7** zum doppelt ungesättigten Keton **3** dehydriert, so daß dessen Konstitution gesichert ist.

Das Ziel, ein λ^5 -Phosphorin-Derivat vom Typ **1** mit einer Methoxygruppe anstelle der Acetylaminogruppe an C-4 zu erhalten, ließ sich auf zwei Wegen realisieren: Man erhält 1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**8**) entweder aus dem Keton **7**, indem man mit Natriumamid in HMPT das Dianion herstellt und dieses mit Dimethylsulfat oder Trimethyloxonium-tetrafluorborat⁸⁾ sowohl am C=O- als auch am P=O-Sauerstoff methyliert, oder man reduziert das Keton **3** mit Kalium in HMPT und methyliert das Reduktionsprodukt mit Dimethylsulfat oder mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat. In beiden Fällen entsteht **8** als Öl, dessen spektroskopische Daten seine Konstitution sichern; es läßt sich mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in den kristallisierten Tricarbonylchrom-Komplex⁹⁾ **9** überführen.



Ganz analog verlaufen die Umsetzungen, wenn man vom einfach bzw. doppelt ungesättigten 1,2,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorin-1,4-dion-Derivat¹⁰⁾ ausgeht. Auch hier konnten wir das 1,4-Dimethoxy-1,2,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**10**) selbst nicht kristallisiert erhalten, jedoch ohne Schwierigkeiten in den kristallisierten Tricarbonylchrom-Komplex **11** überführen.

Auf die Eigenschaften der interessanten Tricarbonylchrom-Komplexe **9** und **11** aus λ^5 -Phosphorinen werden wir in einer gesonderten Mitteilung noch näher eingehen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für ein Stipendium, dem *Fonds der Chemie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für ihre großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma Reichert, Wien, unkorrigiert. – ¹H-NMR: Varian Gerät S-60-T und XL-100-15. – ¹³C-NMR: Varian XL-100-15 und Varian CFT 20. – ³¹P-NMR: Varian XL-100-15. – Positive δ -Werte stets bei niedrigerem Feld, TMS als Standard, bei ³¹P 85proz. H₃PO₄. – IR: Beckman IR 33. – UV/VIS: Beckman DK 2. – MS: Varian CH-7-A, 70 eV. – Chromatographie: analytisch an Kieselgel-Dünnschichtkarten mit Fluoreszenzindikator Riedel-de Haën, Säulen mit Kieselgel, Woelm-Eschwege. Schwierige Trennungen an kieselgelbeschichteten (Merck, Darmstadt) Glasplatten 20 × 40 cm.

1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-phenylazo- λ^5 -phosphorin: 5.00 g (12.2 mmol) 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-carbenium-tetrafluoroborat, dargestellt nach Lit.⁷⁾ aus der 4-Methyl-Verbindung mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, werden in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan suspendiert und 2.0 g NaHCO₃ zugegeben. Dann versetzt man unter Rühren bei 0°C mit 2.40 g (12.5 mmol) festem Phenyl diazonium-tetrafluoroborat und 3–4 Tropfen Wasser. Nach 1 h wird über eine kurze Säule Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und aus Ethanol kristallisiert: 3.90 g (77%) orange Kristalle vom Schmp. 151–152°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.57 (6H, d, ³J_{P-H} = 13.6 Hz); 7.0–7.9 (15H, m); 8.51 (2H, d, ³J_{P-H} = 39.0 Hz). – UV (CH₃OH): λ_{max} (ϵ) = 255 (15830), 395 (31870), 453 nm (26150). – IR (KBr): 1020 (P–O–C), 1570 cm⁻¹ (N=N).

C₂₅H₂₃N₂O₂P (414.2) Ber. C 72.44 H 5.60 N 6.76 Gef. C 72.26 H 5.68 N 6.79

4-Acetylamino-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (1): 455 mg (1.10 mmol) der vorstehenden Azo-Verbindung werden in 50 ml Eisessig und 50 ml Acetanhydrid mit 300 mg Zinkstaub 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbgrüne, stark fluoreszierende Lösung wird filtriert und mit Eisessig nachgewaschen, eingedampft, mit Benzol aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 143–145°C, Ausb. 264 mg (64%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.87 (3H, s); 3.03 (6H, d, ³J_{P-H} = 14.0 Hz); 6.8–7.9 (10H, m); 8.17 (2H, d, ³J_{P-H} = 36.0 Hz). – ³¹P-NMR (CDCl₃), H-entkoppelt: δ = 63.57 (s). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 236 (19220), 424 nm (17260). – IR (KBr): 1005 (P–O–C), 1640 (CO), 3290 cm⁻¹ (NH).

C₂₁H₂₂NO₃P (367.4) Ber. C 68.65 H 6.04 N 3.81 Gef. C 67.36 H 6.00 N 3.83

1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-phthalimido- λ^5 -phosphorin: Aus 542 mg (1.30 mmol) des obigen Azophosphorins nach vorstehender Vorschrift mit 50 ml Eisessig, 880 mg Phthalsäureanhydrid und 350 mg Zinkstaub: Ausb. 178 mg (30%) vom Schmp. 175–179°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 3.48$ (6H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 14$ Hz); 7.0–7.8 (10H, m); 7.70 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 37$ Hz); 7.88 (4H, arom. q). – IR (KBr): 1025 (P–O–C), 1725 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 455$ (M^+ , 100%), 362 (27).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{P}$ (455.5) Ber. C 71.20 H 4.87 N 3.08 Gef. C 71.18 H 4.61 N 3.00

1-Methoxy-2,6-diphenyl-1 λ^5 -phospha-2-cyclohexen-1,4-dion (7): Zu 30 ml einer ethanolischen Lösung von 367 mg (1.00 mmol) **1** werden unter Argon 4 ml konz. Salzsäure gegeben und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und nimmt mit Benzol auf, das man mit Wasser wäscht, trocknet und abdestilliert. Durch Zugabe von Petrolether (60–70 °C) kristallisieren 205 mg (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 111–113 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): Wegen zweier Diastereoisomere sehr komplex. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.2$ und 31.7 (s). – IR (KBr): 1060 (P–O–C), 1230 (PO), 1680 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 312$ (M^+ , 50%), 284 (10), 206 (90), 102 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (312.3) Ber. C 69.23 H 5.49 Gef. C 69.04 H 5.41

1-Methoxy-2,6-diphenyl-1 λ^5 -phospha-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (3): Man erhitzt 100 mg (0.30 mmol) **7** in *n*-Butanol 8 h mit dem etwa 6fachen Überschuß an Selendioxid unter Rückfluß¹¹⁾, filtriert, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Petrolether (60–80 °C), wobei man 42 mg (42%) des bereits beschriebenen Diendions **3** vom Schmp. 115–116 °C erhält. Das gleiche Diendion **3** entsteht, wenn man 367 mg (1 mmol) **1** in 30 ml Ethanol mit 4 ml konz. Schwefelsäure oder mit 4 ml konz. Salzsäure ohne Ausschluß von Luft 2 h unter Rückfluß kocht. Ausb. 51%.

1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**8**) aus **7**: Man löst 312 mg (1.00 mmol) **7** in mit Argon gesättigtem HMPT und tropft einen Überschuß (80 mg) an Natriumamid in 40 ml HMPT zu. Dann läßt man aus einem zweiten Tropftrichter 510 mg trockenes, sauerstofffreies Dimethylsulfat einfließen, wobei etwa 30 min gerührt wird. Die gelbe Reaktionslösung wird in Benzol gegeben und mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Benzol gereinigt. Das zurückbleibende Öl konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.37$ (6H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 14$ Hz); 3.67 (3H, s); 7.0–7.6 (10H, m), 7.65 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 36$ Hz). – MS: $m/e = 340$ (M^+ , 60%), 325 (100).

1,4-Dimethoxy-1,2,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**10**) wurde in analoger Weise aus 358 mg (1.00 mmol) 1,2,6-Triphenyl-1 λ^5 -phospha-2-cyclohexen-1,4-dion in 40 ml HMPT, 80 mg Natriumamid und 510 mg Dimethylsulfat ebenfalls nur als Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.34$ (3H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 14$ Hz); 3.67 (3H, s); 6.8–7.3 (15H, m); 7.35 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 36$ Hz).

1,1,4-Trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**8**) aus **3**: In 40 ml absol., inertgasgesättigtem HMPT werden 310 mg (1.00 mmol) **3** gelöst und langsam 80 mg Kalium unter Rühren zugegeben, bis sich das meiste Kalium gelöst hat. Zu der tiefdunkelblauen Lösung tropft man 510 mg Dimethylsulfat und rührt 30 min. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben und ergibt nur einen öligen Rückstand mit gleichem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

1,4-Dimethoxy-1,2,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**10**) wird in analoger Weise aus 356 mg (1 mmol) 1,2,6-Triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,5-cyclohexadien-1,4-dion in 40 ml HMPT, 80 mg Kalium und 510 mg Dimethylsulfat als Öl mit gleichem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie oben erhalten.

Tricarbonyl(1,1,4-trimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**9**): Die ölige Verbindung **8** wird unter Inertgas in absol., sauerstofffreiem Dioxan aufgenommen und 12 h mit überschüssigem Tris(acetonitril)tricarbonylchrom gerührt. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab und chromatographiert an einer Silicagelsäule mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1). Die orange Fraktion kristallisiert aus Essigester.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 3.60$ (3H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz); 3.67 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz); 3.73 (3H, s); 6.03 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 27.0$ Hz); $7.1 - 7.6$ (10H, m). – MS: $m/e = 476$ (M^+ , 10%); 420 (20); 392 (59); 330 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{CrO}_6\text{P}$ (476.4) Ber. C 57.99 H 4.44 Gef. C 57.83 H 4.40

Tricarbonyl(1,4-dimethoxy-1,2,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**11**) entsteht in analoger Weise. Ausb. 10%, bezogen auf 1,2,6-Triphenyl- λ^5 phospha-2,5-cyclohexadien-1,4-dion.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 3.70$ (3H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 12$ Hz); 3.87 (3H, s); 6.18 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 20$ Hz); $7.2 - 8.0$ (15H, m). – MS: $m/e = 522$ (M^+ , 7%), 466 (5), 438 (59), 386 (10). – IR (KBr): 1025 (P–O–C); 1835 , 1860 , 1935 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{CrO}_5\text{P}$ (522.5) Ber. C 64.37 H 4.44 Gef. C 64.51 H 4.40

Literatur

- 1) ^{1a)} Übersicht: *K. Dimroth*, Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Current Chem.) **38**, 1 (1973). – ^{1b)} *K. Dimroth* und *M. Lückoff*, Angew. Chem. **87**, 135 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 112 (1975). – ^{1c)} *K. Dimroth*, *M. H. Pohl* und *K. H. Wichmann*, Chem. Ber. **112**, 1272 (1979).
- 2) *W. Schäfer* und *K. Dimroth*, Angew. Chem. **85**, 815 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 753 (1973).
- 3) *T. Debaerdemaker*, Cryst. Struct. Commun. **8**, 309 (1979).
- 4) *J. Daly* und *G. Märkl*, Chem. Commun. **1969**, 1057; *U. Thewalt*, Angew. Chem. **81**, 783 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 769 (1969); *U. Thewalt*, *Ch. Bugg* und *A. Hettche*, Angew. Chem. **82**, 933 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 898 (1970); *U. Thewalt* und *Ch. Bugg*, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 871 (1972).
- 5) *R. Huisgen*, Liebigs Ann. Chem. **573**, 163 (1951).
- 6) *H. H. Pohl* und *K. Dimroth*, Angew. Chem. **87**, 135 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 169 (1975), und Lit.^{1c)}.
- 7) *K. Dimroth*, *W. Schäfer* und *H. H. Pohl*, Tetrahedron Lett. **1972**, 839, und Lit.^{1a)}, S. 134.
- 8) *A. Hettche* und *K. Dimroth*, Chem. Ber. **106**, 1001 (1973).
- 9) *M. Lückoff* und *K. Dimroth*, Angew. Chem. **88**, 543 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 503 (1976).
- 10) *G. Märkl* und *H. Olbricht*, Angew. Chem. **78**, 598 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 588 (1966).
- 11) *D. Flamme*, Dissertation, Univ. Marburg 1978.

[33/80]