

## Synthese von 3,5-disubstituierten und 3,4,5-trisubstituierten $\lambda^3$ -Phosphorinen aus 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinen

Gottfried Märkl\*, Klaus Hock und Loni Merz

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 4. Mai 1983

5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinone **13** – durch Reduktion der Phosphanoxide **1** mit Phenylsilan glatt zugänglich – reagieren mit 1 mol  $\text{RMgX}$  ( $\text{RLi}$ ) ausschließlich unter Bildung der Enolate, mit 6 mol  $\text{RMgX}$  ( $\text{RLi}$ ) hingegen werden nach mehrtägigen Reaktionszeiten direkt die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1,2-dihydro-5-R-phosphorine **10** erhalten, die bei der Thermolyse zu den 3-Aryl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorinen **11** ( $\text{R} = \text{Aryl, Alkyl, Heteroaryl}$ ) zerfallen. – 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinone **19** reagieren mit 5–6 mol  $\text{RMgX}$  ( $\text{RLi}$ ) entsprechend zu den 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1,2-dihydro-4-methyl-5-R-phosphorinen **20**, deren Thermolyse die 3-Aryl-4-methyl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorine **21** liefert. – Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR- und UV-Spektren der dargestellten  $\lambda^3$ -Phosphorine werden diskutiert. – Das aus 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**) zugängliche 1,1-Dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**22a**) koppelt mit Diazoniumsalzen zu den 2,4,6-Tris(arylazo)-1,1-dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen **23**.

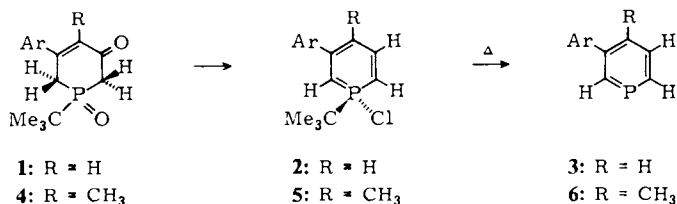
### Synthesis of 3,5-Disubstituted and 3,4,5-Trisubstituted $\lambda^3$ -Phosphorins from 1-*tert*-Butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinones

5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinones **13** – easily available by reduction of the phosphane oxides **1** with phenylsilane – react with 1 mol of  $\text{RMgX}$  ( $\text{RLi}$ ) exclusively by formation of the enolates, however with 6 mol of  $\text{RMgX}$  ( $\text{RLi}$ ), after reaction times of several days, immediately the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1,2-dihydro-5-R-phosphorins **10** are formed, which can be thermolyzed to give the 3-aryl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorins **11** ( $\text{R} = \text{aryl, alkyl, heteroaryl}$ ). – 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinones **19** react with 5–6 mol of  $\text{RMgX}$  ( $\text{RLi}$ ) similarly by formation of the 3-aryl-1-*tert*-butyl-1,2-dihydro-4-methyl-5-R-phosphorins **20**, whose thermolysis yields the 3-aryl-4-methyl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorins **21**. The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR and UV spectra of the synthesized  $\lambda^3$ -phosphorins are discussed. – 1,1-Dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**22a**), available from 3,5-diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**), undergoes coupling reaction with diazonium salts to give the 2,4,6-tris(arylazo)-1,1-dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorins **23**.

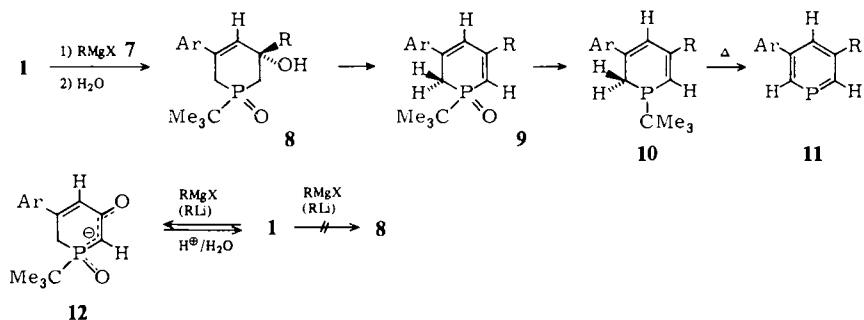
### 3,5-Disubstituierte $\lambda^3$ -Phosphorine 11

Wir berichteten kürzlich über die Synthese der 3-Aryl- $\lambda^3$ -phosphorine **3** durch Thermolyse der 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1-chlor- $\lambda^5$ -phosphorine **2**, die ihrerseits bei der Umsetzung der 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1** mit Silicochloroform erhalten werden<sup>1,2</sup>.

Auf dem gleichen Wege gelang uns die Darstellung der 3-Aryl-4-methyl- $\lambda^3$ -phosphorine **6** aus den 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxiden **4** über die entsprechenden  $\lambda^5$ -Phosphorine **5**<sup>3</sup>.



Im Folgenden untersuchten wir die Umsetzung der 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinon-1-oxide **1** mit Grignard-Reagentien bzw. Lithiumorganyle. Die Bildung der Carbinole **8**, Dehydratisierung zu den 1,2-Dihydrophosphorin-1-oxiden **9**, Reduktion der Phosphanoxidfunktion zu **10** und anschließende Thermolyse sollten einen allgemeinen Weg zu den in 3,5-Stellung disubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen **11** eröffnen.

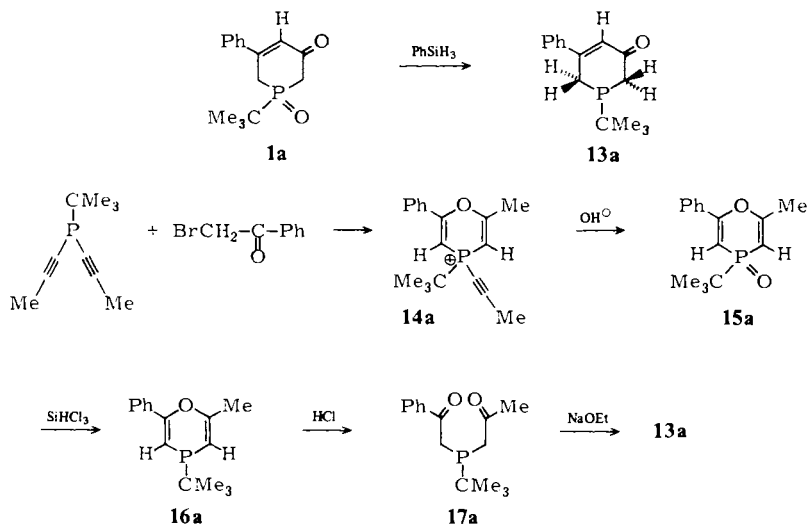


Die Methylengruppen in dem  $\beta$ -Ketophosphanoxid- bzw. dem hierzu vinylogem Strukturelement in **1a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erwiesen sich nun allerdings als so acid, daß eine Addition der metallorganischen Nucleophile an der Ketocarbonylgruppe zum Carbinol nicht möglich ist, statt dessen bildete sich in allen untersuchten Fällen das Enolat **12a** (oder **12a'**), das nach der hydrolysierenden Aufarbeitung zum Edukt **1a** zurückführt.

Wir erwarteten, daß sich die hohe Acidität der CH<sub>2</sub>-Gruppen in 2- und 6-Stellung, die bereits mit dem H/D-Austausch und der Kupplung mit Diazoniumsalzen<sup>4)</sup> gezeigt wurde, mit der Reduzierung der Phosphanoxidfunktion in **1** zu den 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-3(2*H*)-phosphorinonen **13** so deutlich verringern läßt, daß eine normale Reaktion der Ketocarbonylgruppe mit RMgX bzw. RLi zum Carbinol erwartet werden konnte.

Die Reduktion der Phosphanoxide **1** zu den Phosphanen **13** gelingt nicht ohne weiteres. Bei der Umsetzung von **1** mit Silicochloroform bilden sich – wie oben bereits erwähnt – ausschließlich die  $\lambda^5$ -Phosphorine **2**<sup>2,3</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß die Umsetzung von **1a**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit Phenylsilan in siedendem Toluol glatt und in guten Ausbeuten selektiv zum Phosphan **13a** führt, ohne daß an der Ketocarbonylgruppe ein reduktiver Angriff erfolgt.

Das Phosphan **13a** wird nach der Destillation im Hochvakuum in 98proz. Ausbeute als viskoses Öl erhalten, das in der Kälte kristallisiert (Schmp. 63–65 °C aus Ethylacetat).



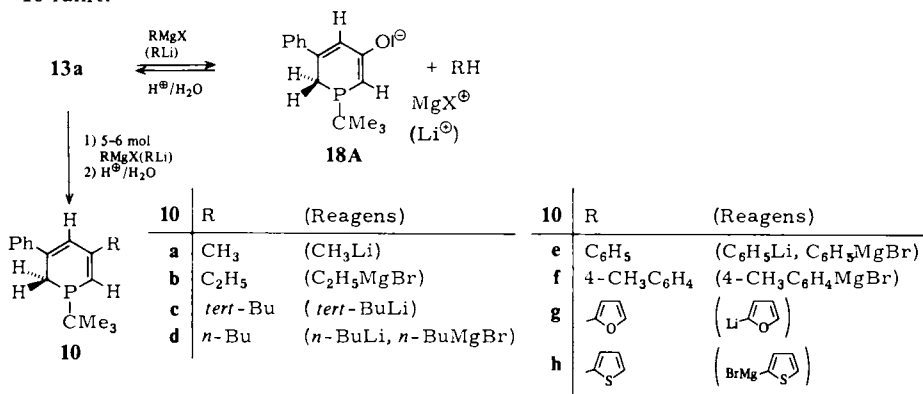
Die Reduktion des Phosphanoxids **1a** zeigt sich an der deutlich kleineren  $^3J_{\text{P}/\text{H}}$ -Kopplung für die *tert*-Butyl-Protonen in **13a** (12 Hz) gegenüber **1a** (16 Hz). Im IR-Spektrum wird die CO-Valenzschwingung von  $1670\text{ cm}^{-1}$  in **1a** nach  $1645\text{ cm}^{-1}$  in **13a** langwellig verschoben.

Für die Darstellung des Phosphans **13a**, das bereits früher als Vorstufe für die Synthese von 5-Phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin-3-ol<sup>5)</sup> (einem „Phosphaphenol“) diente, mußten wir ursprünglich den Weg über das 4-*tert*-Butyl-2-methyl-6-phenyl-4*H*-1,4-oxaphosphorin (Phosphapyran) (**16a**), das über **14a** durch Reduktion des Phosphanoxids **15a** erhalten wird, beschreiten; **16a** unterliegt bei der Umsetzung mit konz. Salzsäure in Ethanol nur der Vinyletherspaltung zu **17a**, nicht jedoch (im Gegensatz zum Phosphanoxid **15a**) der  $\text{H}^+$ -katalysierten Aldolkondensation zu **13a**, diese wird erst basenkatalysiert mit Natriumethanolat erreicht. Methodisch stellt die selektive Reduktion von **1** somit eine beträchtliche Vereinfachung für die Synthese von **13** dar.

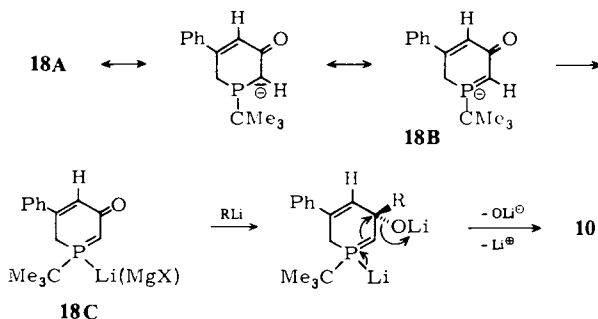
Die Umsetzung des 1,6-Dihydro-3(2*H*)-phosphorinons **13a** mit Grignard-Verbindungen, z. B. mit  $\text{EtMgBr}$  oder  $\text{PhMgBr}$  sowie mit Lithiumorganyle, z. B. Phenyllithium, verläuft wiederum nicht erwartungsgemäß. Beim Zutropfen von einem Moläquivalent einer etherischen Lösung von  $\text{EtMgBr}$  zur Lösung von **13a** in Benzol/Ether beobachtet man eine spontane Ethanentwicklung; nach der Hydrolyse erhält man wiederum kein Carbinol, und **13a** kann praktisch quantitativ zurückgewonnen werden. Die CH-Acidität ist also auch im Phosphan noch groß genug, um bei der Umsetzung mit Grignard-Verbindungen und Lithiumorganyle ausschließlich zur Enolisierung zu führen. Die Enolatbildung läßt sich dadurch beweisen, daß bei der Umsetzung von **13a** mit Lithiumdiethylamid/Chlortrimethylsilan das Gemisch der isomeren Silyl ether (1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenyl-5-(trimethylsiloxy)phosphorin und 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-5-phenyl-3-(trimethylsiloxy)phosphorin) gebildet wird<sup>5)</sup>.

Im Verlauf unserer weiteren Untersuchungen machten wir nun die überraschende Feststellung, daß die Umsetzung von **13a** mit 5–6 Moläquivalenten Grignard-Verbindung oder Lithiumorganyl in der Siedehitze (Reaktionszeit mehrere Tage) in präparativ

brauchbaren Ausbeuten zu den 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenyl-5-R-phosphorinen **10** führt.



Wie ist dieses Ergebnis zu erklären? Wir nehmen an, daß in dem primär gebildeten Enolat **18A** mesomere Grenzstrukturen anteilig sind, in denen die negative Ladung auch vom Phosphor übernommen werden kann (**18B**). Das Enolat **18A** könnte somit mit dem „ $\beta$ -Keto-phosphinalkylen“ **18C** im Gleichgewicht stehen, das mit überschüssigem metallorganischem Reagens zur Umsetzung an der Carbonylgruppe befähigt ist.



Aus dem Anion könnte dann durch Eliminierung von  $\text{OLi}^-$  und  $\text{Li}^+$  das 1,2-Dihydrophosphorin **10** gebildet werden, ohne daß der Weg über das Carbinol und dessen Dehydratisierung beschritten werden muß.

Die experimentellen Befunde zeigen, daß die Umsetzung mit überschüssigem Grignard-Reagens gegenüber den Lithiumorganylemeist mit besseren Ausbeuten verläuft. So wird z. B. das 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3,5-diphenylphosphorin (**10e**) mit Phenyllithium nur mit 30proz. Ausbeute, mit Phenylmagnesiumbromid hingegen mit 75proz. Ausbeute gebildet, die geringere thermische Stabilität der Lithiumorganyle könnte hierfür die Ursache sein.

Abb. 1. zeigt das 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10e**. Die Protonen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^2$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind wegen der pyramidalen Phosphanstruktur magnetisch nicht äquivalent, alle Ringprotonen  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$  koppeln mit dem Phosphanphosphor und stellen somit ABMNX-Systeme dar.

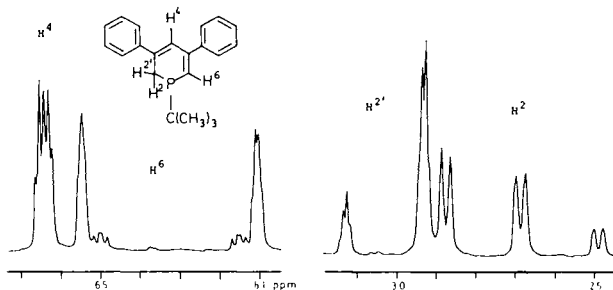
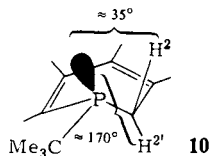


Abb. 1. 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10e** ( $\text{CDCl}_3$ ). Chemische Verschiebung  $\delta$ [ppm]:  $\text{H}^6$  6.32;  $\text{H}^4$  6.63;  $\text{H}^2$  2.71;  $\text{H}^2$  2.99;  $\text{CMe}_3$  1.13 (d);  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.30–7.50 (m). Kopplungskonstanten  $J$ [Hz]:  $\text{P}/\text{H}^6 = 38.1$ ;  $\text{P}/\text{H}^4 = 0.08$ ;  $\text{P}/\text{H}^2 = 19.2$ ;  $\text{P}/\text{H}^2 = -0.70$ ;  $\text{H}^4/\text{H}^6 = 1.20$ ;  $\text{H}^2/\text{H}^6 = -0.35$ ;  $\text{H}^2'/\text{H}^6 = -0.40$ ;  $\text{H}^2/\text{H}^4 = 2.23$ ;  $\text{H}^2'/\text{H}^4 = 0.17$ ;  $\text{H}^2/\text{H}^2' = 17.3$ ;  $J_{\text{P}/\text{CH}_3} = 12$  Hz

Die Kopplung der magnetisch nicht äquivalenten  $\text{CH}_2$ -Protonen ( $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^{2'}$ ) ist abhängig vom Torsionswinkel zwischen dem lone-pair am Phosphor und  $\text{H}^2$  bzw.  $\text{H}^{2'}$ .

Nach Albrand und Mitarbb.<sup>6)</sup>, die eine „Karplus“-Beziehung für die Abhängigkeit der  $:\text{P}-\text{C}-\text{H}_\alpha$ -Kopplung aufgestellt haben, ist für  $J_{\text{P}/\text{H}^2}$  ( $\varphi \approx 30^\circ$ ) ein Wert von  $\approx 17$  Hz, für  $J_{\text{P}/\text{H}^2}$  ( $\varphi \approx 170^\circ$ ) ein Wert von  $\approx 0$  bis  $-1$  Hz zu erwarten:



Die nach LAOCOON-LAME berechneten Kopplungskonstanten betragen für  $J_{\text{P}/\text{H}^2} = 19.2$  Hz, für  $J_{\text{P}/\text{H}^{2'}} = -0.70$  Hz.

Die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{P}/\text{H}} = 38.1$  Hz für  $\text{H}^6$  ist überraschenderweise von der gleichen Größenordnung wie die  $^2J_{\text{P}/\text{H}}$ -Kopplung mit den zum Phosphor 2- bzw. 6-ständigen Ringprotonen in den  $\lambda^3$ -Phosphorinen.

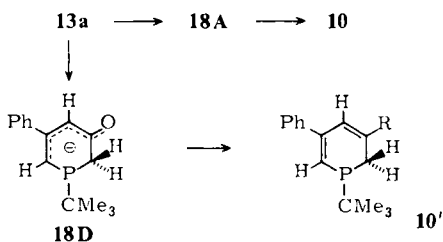
Die Umwandlung **13**  $\rightarrow$  **10** gelingt sowohl mit Grignard- wie mit den Lithiumverbindungen  $\text{RMgX}$ ,  $\text{RLi}$  für  $\text{R} = \text{Aryl}$ ,  $\text{Alkyl}$  und  $\text{Heteroaryl}$ .

Die 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenyl-5-R-phosphorine **10** werden durch Destillation bei 0.01–0.05 Torr isoliert; sie enthalten meist noch geringe Mengen Edukt **13a**, was ihre Thermolyse zu den  $\lambda^3$ -Phosphorinen **11** aber nicht beeinträchtigt.

Zur Reindarstellung von **10** werden die rohen Destillate an Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether chromatographiert. Es sind luftempfindliche, farblose, viskose Öle bzw. kristalline Substanzen. Der Phosphanphosphor ist chiral, die Phosphane liegen als Racemate vor.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 1,2-Dihydrophosphorine **10a–d**, **f–h** zeigen gegenüber dem von **10e** eine nochmals komplexere Struktur. Die Analyse ergibt, daß diese 1,2-Dihydrophosphorine als Gemische der 1,2-Dihydro-3-phenyl-5-R-phosphorine **10** und der 1,2-Dihydro-5-phenyl-3-R-phosphorine **10'** vorliegen. Die Enolatbildung von

**13a** muß also sowohl durch Deprotonierung in 2- als auch in 6-Stellung zu **18A** bzw. **18D** erfolgen.

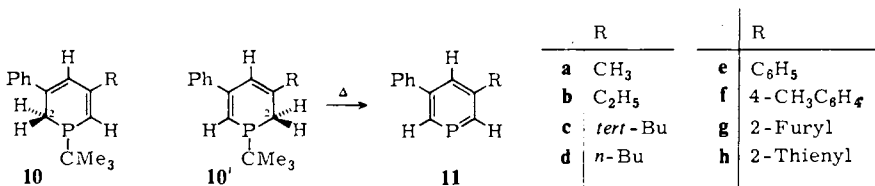


Die 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-3-phenyl-5-R-phosphorine **10** besitzen mit dem *tert*-Butylrest eine gute Abgangsgruppe am Phosphor und sollten damit der Thermolyse zu den 3-Aryl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorinen **11** zugänglich sein.

Die Thermolyse von 1,2-Dihydrophosphorinen zu  $\lambda^3$ -Phosphorinen wurde von uns an mehreren Beispielen beschrieben. 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-2,4,6-triphenylphosphorin zerfällt bereits bei 120°C zum 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin<sup>7)</sup>, 1-Benzyl-1,2-dihydro-2-phenyl-1-phosphanaphthalin kann bei 250°C unter Eliminierung von Toluol zum 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin thermolysiert werden<sup>8)</sup>, und 4-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-2,6-diphenyl-1,4-azaphosphorin geht bei 260–280°C in das 2,6-Diphenyl-1,4-azaphosphorin<sup>9)</sup> über.

Mathey<sup>10)</sup> konnte kürzlich zeigen, daß die durch Ringerweiterung von 1-Benzyl-3,4-dimethylphosphol bzw. 1-Benzylphosphindol erhältlichen 1,2-Dihydrophosphorine 1-Benzyl-1,2-dihydro-4,5-dimethyl-2-phenylphosphorin-2-ol-1-oxid<sup>11)</sup> bzw. 2-Benzyl-1,2-dihydro-1-phenyl-2-phosphanaphthalin<sup>12)</sup> bei 250–280°C zum 4,5-Dimethyl-2-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin bzw. zum 1-Phenyl-2-phosphanaphthalin gespalten werden.

In Übereinstimmung mit diesen Befunden zerfallen die 1,2-Dihydrophosphorine **10** bei der Thermolyse bei 260–300°C (Reaktionszeit 10–20 min) unter Argon oder Reinststickstoff glatt zu den in 3,5-Stellung disubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen **11**, die nach der Destillation bei  $10^{-2}$  Torr in Ausbeuten von 50–80% als luftempfindliche, farblose Öle bzw. kristalline Substanzen erhalten werden. Disubstituierte  $\lambda^3$ -Phosphorine dieses Substitutionsmusters werden damit erstmals zugänglich.



Ausgehend von den heteroarylsubstituierten 1,2-Dihydrophosphorinen, z. B. **10g, h**, gelingt auch der Zugang zu heteroarylsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen, z. B. 3-(2-Furyl)-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11g**) und 3-Phenyl-5-(2-thienyl)- $\lambda^3$ -phosphorin (**11h**), deren erster Vertreter, das 3,4-Dimethyl-6-(2-pyridyl)- $\lambda^3$ -phosphorin, kürzlich von Mathey<sup>13)</sup> auf ganz anderem Wege erhalten wurde.

In Tab. 1 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** zusammengestellt.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 3-Phenyl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorine **II** ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz)

Verb. R	Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]		R	Kopplungskonstanten J [Hz]			$\text{H}^2/\text{H}^4$	$\text{H}^2/\text{H}^6$	$\text{H}^4/\text{H}^6$		
	$\text{H}^2$	$\text{H}^4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{P}/\text{H}^2$	$\text{P}/\text{H}^4$	$\text{P}/\text{H}^6$					
<b>IIa</b>	8.82	a)	8.47	7.19 – 7.62	2.53	37.18	a)	37.83	1.32	2.64	1.32
$\text{CH}_3$					b)						
<b>IIb</b>	8.69	a)	8.50	7.32 – 7.64	$\text{CH}_3$ 1.30; $\text{CH}_2$ 2.80;	37.00	a)	37.69	1.43	2.53	1.43
$\text{C}_2\text{H}_5$					$J_{\text{H}/\text{H}} =$ 7.60 Hz						
<b>IIc</b>	8.75	7.77	8.69	7.20 – 7.64	1.40 (s)	36.95	2.20	36.73	1.54	2.50	1.54
<i>tert</i> -Bu											
<b>II d</b>	8.69	a)	8.49	7.22 – 7.64	c)	36.95	a)	37.83	1.32	2.52	1.32
<i>n</i> -Bu											
<b>IIe</b>	8.86	7.90	8.86	7.23 – 7.70	–	37.04	2.11	37.04	1.41	–	1.41
$\text{C}_6\text{H}_5$											
<b>II f</b>	8.83	7.89	8.83	7.22 – 7.70	4- $\text{CH}_3$	37.09	2.11	37.09	1.41	–	1.41
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$					2.41						
<b>II g</b>	8.94	8.04	8.71	7.14 – 7.64	d)	38.67	2.35	37.21	1.41	2.46	1.41
2-Furyl											
<b>II h</b>	8.88	7.95	8.75	7.40 – 7.68	e)	35.96	2.31	37.28	1.43	2.42	1.43
2-Thienyl						(37.28?)		(35.96?)			

a) Resonanzsignal fällt in den Bereich der Phenyl-H. – b)  $J_{\text{P}/\text{H}} = 1.55$  Hz;  $J_{\text{H}^6/\text{CH}_3} = J_{\text{H}^6/\text{CH}_2} \approx 0.7$  Hz. – c)  $\text{CH}_2$  2.76 (2H,  $J_{\text{H}/\text{H}} = 7.40$  Hz);  $\text{CH}_2$  1.02 – 1.84 (4H, m);  $\text{CH}_3$  0.94 (m). – d)  $\text{H}^3$  6.79;  $\text{H}^4$  6.49;  $\text{H}^5$  nicht bestimmbar;  $J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 3.29$  Hz;  $J(\text{H}^4/\text{H}^5) = 6.49$  Hz;  $J(\text{H}^3/\text{H}^5) = 0.70$  Hz. – e)  $\text{H}^3$  7.10;  $\text{H}^4$  7.35;  $J(\text{H}^3/\text{H}^4) = 1.20$  Hz;  $J(\text{H}^4/\text{H}^5) = 1.21$  Hz;  $J(\text{H}^3/\text{H}^5) = 1.21$  Hz.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ringprotonen  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$  der symmetrisch substituierten  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** sind AA'BX-Systeme.

Abb. 2 zeigt das 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ringprotonen von **11e**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , und das nach LAOCOON-LAME gerechnete Teilspektrum für die Ringprotonen  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^6$ .

Die  $\alpha$ -ständigen Protonen  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^6$  zeigen die mehrfach diskutierte<sup>14)</sup>, für  $\lambda^3$ -Phosphorine charakteristische Tieffeldverschiebung (gegenüber Benzol-H,  $\delta = 7.27$ ) nach 8.86 ppm mit einer ebenso charakteristischen, großen P/H-Kopplung,  $^2J_{\text{P/H}} = 37.04$  Hz. Während  $\text{H}^4$  im unsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorin dem Anisotropieeffekt des Heteroatoms praktisch entzogen und seine chemische Verschiebung mit der der Benzolprotonen übereinstimmt ( $\delta = 7.26$ ), wird  $\text{H}^4$  in **11** durch den Anisotropieeffekt des Phenylsubstituenten nach 7.70–7.90 ppm (**11e**,  $\delta = 7.90$ ) tieffeldverschoben.

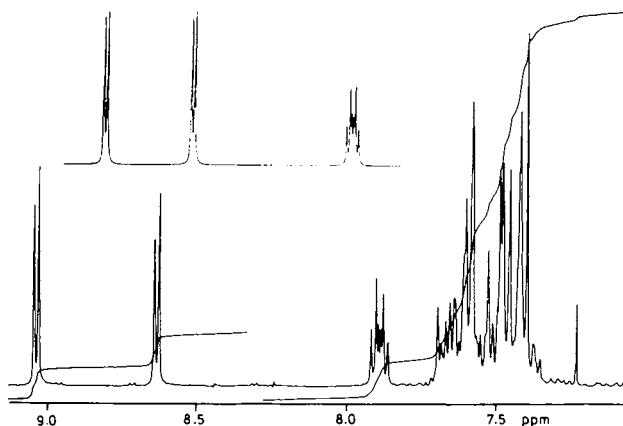


Abb. 2. 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**) und nach LAOCOON-LAME berechnetes Teilspektrum der Ringprotonen  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^6$

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der unsymmetrisch disubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorine **11a–d**, **f–h** sind ABCX-Systeme und damit wesentlich komplexer.

Im 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ringprotonen von **11c**,  $\text{R} = \text{CMe}_3$ , ist das Resonanzsignal des dem Phenylsubstituenten benachbarten  $\alpha$ -ständigen Protons  $\text{H}^2$  geringfügig stärker tieffeldverschoben ( $\delta = 8.75$ ) als das von  $\text{H}^6$  in Nachbarschaft des Alkylsubstituenten ( $\delta = 8.69$ ). Die Resonanzsignale der  $\gamma$ -ständigen Protonen  $\text{H}^4$  in den 3,5-disubstituierten Alkyl-aryl- $\lambda^3$ -phosphorinen **11a–d** sind gegenüber denen von  $\text{H}^4$  in 3,5-Diaryl- $\lambda^3$ -phosphorinen deutlich weniger tieffeldverschoben (**11c**,  $\delta = 7.77$ ).

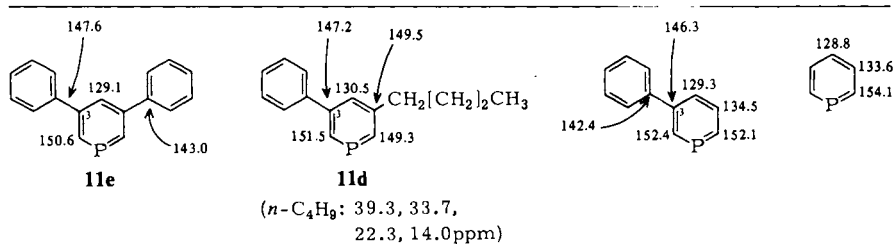
Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den bereits publizierten Spektren des unsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorins<sup>15)</sup>, der 4-Alkyl(aryl)- $\lambda^3$ -phosphorine<sup>16)</sup>, der 3-Aryl- $\lambda^3$ -phosphorine<sup>1)</sup> und der 3-Aryl-4-methyl- $\lambda^3$ -phosphorine<sup>2)</sup>.

In Tab. 2 sind die  $\delta$ - und  $J_{\text{P/C}}$ -Werte der  $^{13}\text{C}$ -Spektren von **11** angegeben und den Werten bekannter  $\lambda^3$ -Phosphorine gegenübergestellt. Die  $\delta$ -Werte für  $\text{C}^2$  und  $\text{C}^6$  zeigen die für  $\lambda^3$ -Phosphorine charakteristischen, gegenüber Benzol sehr ausgeprägten Tief-



feldverschiebungen,  $\delta C^2, C^6 = 150$ , und die ebenfalls charakteristischen P/C-Kopplungskonstanten ( $^1J_{P/C} = 50$  Hz).

Tab. 2.  $^{13}C$ -NMR-Spektren der 3-Aryl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorine **11** ( $CDCl_3$ ).



Verb. (R)	P/C-Kopplungskonstanten $J$ [Hz]					
	P/C <sup>2</sup>	P/C <sup>3</sup>	P/C <sup>4</sup>	P/C <sup>5</sup>	P/C <sup>6</sup>	P/C <sup>7</sup>
<b>11d</b> ( <i>n</i> -Bu)	50.5	15.6	17.6	14.0	50.5	3.5
<b>11e</b> ( $C_6H_5$ )	52.8	14.7	17.6	14.7	52.8	2.9
3-Phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin	52.8	14.0	$\approx 18-20$	14.1	54.0	2.4
$\lambda^3$ -Phosphorin	53.0	14.0	22.0	—	—	—

Für die Berechnung der Tieffeldverschiebungen der Signale von C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup> durch die Alkyl- bzw. Arylsubstitution lassen sich die für Benzolkohlenwasserstoffe ermittelten Inkremente<sup>17)</sup> heranziehen.

Die UV-Spektren der  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** sind in Tab. 3 zusammengestellt, einige Spektren werden in Abb. 3 dargestellt.

Tab. 3. UV-Spektren der 3-Aryl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorine **11** (Ethanol)

Verb. R	$\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ )				
<b>11a</b>	312	272 (sh)	241	210	
CH <sub>3</sub>	(470)	(10400)	(28700)	(20200)	
<b>11b</b>	306	272 (sh)	241	211	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(730)	(9900)	(23800)	(19500)	
<b>11c</b>	304	270 (sh)	240	210	
<i>tert</i> -Bu	(590)	(8500)	(24100)	(17900)	
<b>11d</b>	304	270 (sh)	241	211	
<i>n</i> -Bu	(970)	(7900)	(29000)	(19700)	
<b>11e</b>	320 (sh)	276 (sh)	252	220 sh	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(620)	(16900)	(29900)	(19700)	
<b>11f</b>	312	277 (sh)	254	239 sh	
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(1400)	(15400)	(23300)	(18700)	
<b>11g</b>	306 (sh)	297	266	235	216
2-Furyl	(10400)	(10900)	(17400)	(14400)	(14300)
<b>11h</b>	306 (sh)	264	236	220	
2-Thienyl	(14700)	(26700)	(19400)	(17800)	

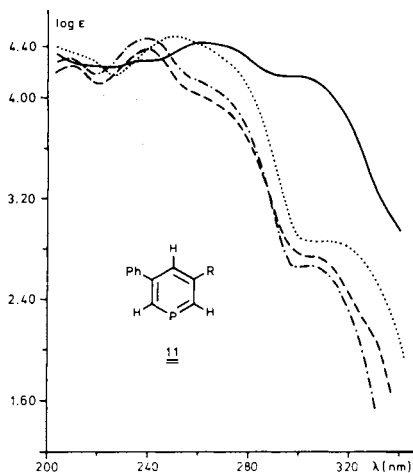


Abb. 3. UV-Spektren der  $\lambda^3$ -Phosphorine **11** (in Ethanol)

**11a** (R = CH<sub>3</sub>): - · - · - · - · ; **11c** (R = CMe<sub>3</sub>): - - - - - ; **11e** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): · · · · · ; **11h** (R = 2-Thienyl): ———

Wie bereits bei der Diskussion der UV-Spektren der 3-Aryl- $\lambda^3$ -phosphorine<sup>1)</sup> und der 4-Aryl- $\lambda^3$ -phosphorine<sup>16)</sup> hervorgehoben wurde, bewirken Arylsubstituenten in 2,6- bzw. 4-Stellung gegenüber dem unsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorin ( $\lambda_{\text{max}} = 246$  nm) bathochrome Verschiebungen des langwelligsten Absorptionsmaximums hoher molarer Extinktion um 25 bzw. 30 nm. Der wesentlich geringere Einfluß der Arylsubstitution in 3,5-Stellung der  $\lambda^3$ -Phosphorine wird durch die UV-Spektren von **11** bestätigt. Gegenüber 3-Phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin ( $\lambda_{\text{max}} = 262$  nm) ist das Absorptionsmaximum von 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**) ( $\lambda_{\text{max}} = 276$  nm (sh)) nur um 14 nm bathochrom verschoben, die Alkylsubstitution (**11a – d**) bewirkt nur langwellige Verschiebungen von 8 – 10 nm gegenüber dem 3-Phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin.

In den heteroarylsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen (**11g**, R = 2-Furyl, **11h**, R = 2-Thienyl) weisen die in **11** beobachteten langwelligsten Vormaxima geringer molarer Extinktion ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge?) bei 304 – 320 nm ( $\epsilon = 470 - 1400$ ) hohe Extinktionswerte auf (10000 – 15000).

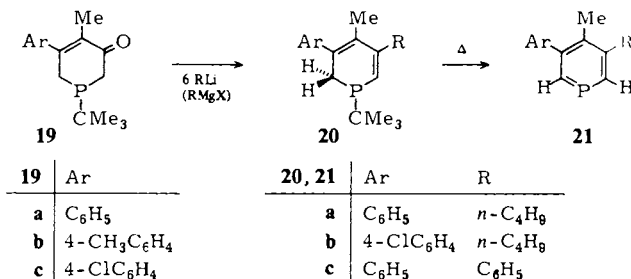
### 3,4,5-Trisubstituierte $\lambda^3$ -Phosphorine **21**

Die beschriebene allgemeine Synthese von 3,5-disubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen kann auch zur Darstellung von höhersubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen herangezogen werden. Als Edukte eignen sich z. B. die durch Reduktion der kürzlich von uns beschriebenen Phosphanoxide **4**<sup>2)</sup> mit Phenylsilan in siedendem Toluol – analog **13** – zugänglichen 5-Aryl-1-*tert*-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2*H*)-phosphorinone **19**, die nach der Destillation im Hochvakuum als farblose bis schwach gelbe Öle in 62 bis 79proz. Ausbeute erhalten werden.

Die Reduktion der Phosphanoxide **4** zu den Phosphanen **19** wird wie bei **13** durch die kleinere Kopplungskonstante  $J_{P/C(CH_3)} = 12.3$  Hz gegenüber 15 – 16 Hz für **4** angezeigt.

In den Massenspektren von **19** sind die  $[M - C_4H_8]$ -Fragmente die Basispeaks, die  $[M - C_4H_8 - CO]$ -Fragmente sind ebenfalls in allen untersuchten Verbindungen von hoher relativer Häufigkeit.

Mit überschüssigen Organolithiumverbindungen RLi bzw. Grignard-Verbindungen RMgX gelingt deren Überführung in die 3-Aryl-1-*tert*-butyl-1,2-dihydro-4-methyl-5-R-phosphorine **20**, die bei der Thermolyse zu den 3,4,5-trisubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen **21** zerfallen.



Die Phosphane **19** wurden nach der Umsetzung mit überschüssiger Grignard- bzw. Lithiumverbindung ohne weitere Isolierung von **20** direkt bei 250–300 °C zu den  $\lambda^3$ -Phosphorinen **21** thermolysiert, die nach der destillativen Reinigung in 50–65proz. Ausbeute (bezogen auf rohes **20**) erhalten werden.

In Tab. 4 sind die <sup>1</sup>H-NMR- und UV-Daten von **21** zusammengefaßt.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der 3-Aryl-4-methyl-5-R- $\lambda^3$ -phosphorine **21**  
<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Verb. Ar R	Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]					Kopplungskonstanten $J$ [Hz]				
	H <sup>2</sup>	H <sup>6</sup>	CH <sub>3</sub>	Ar	R	P/H <sup>2</sup>	P/H <sup>6</sup>	P/CH <sub>3</sub>	H <sup>2</sup> /H <sup>6</sup>	H <sup>2</sup> /CH <sub>3</sub> H <sup>6</sup> /CH <sub>3</sub>
<b>21a</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <i>n</i> -Bu	8.48	8.35	2.21	7.17–7.47	a)	36.15	36.35	3.63	3.02	0.44; 0.55
<b>21b</b> 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>n</i> -Bu	8.48	8.32	2.20	7.11–7.54	b)	36.15	36.45	3.52	3.05	0.44; 0.55
<b>21c</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.51	8.51	2.07	7.27–7.62		36.46	36.46	3.63	–	0.44; 0.55

a) CH<sub>2</sub> 2.79 (2H,  $J_{H/H} = 7.51$  Hz); CH<sub>2</sub> 1.26–1.87 (4H, m); CH<sub>3</sub> 0.97 ( $J_{H/H} = 6.60$  Hz). –

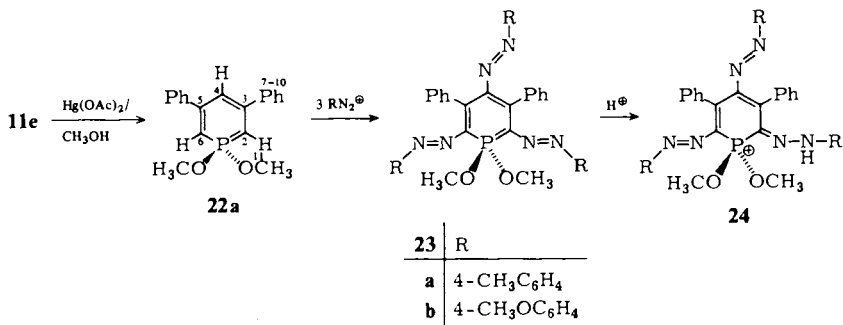
b) CH<sub>2</sub> 2.79 (2H,  $J_{H/H} = 8.36$  Hz,  $J_{P/H} \leq 0.4$  Hz); CH<sub>2</sub> 1.23–1.72 (4H, m); CH<sub>3</sub> 0.97.

UV (Ethanol),  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = **21a**: 207 (15900), 224 (16600), 260 (8300), 302 (1200). **21b**: 220 (14600), 236 (12100), 258 (8700). **21c**: 204 (32300), 238 (27600), 258 (17400), 302 (1400).

### $\lambda^3$ -Phosphorine **22** und **23** aus 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**)

3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**) läßt sich, wie für die 2,4,6-trisubstituierten<sup>18,19</sup> und die in 4-Stellung monosubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorine<sup>20</sup>) beschrieben, durch Umset-

zung mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in benzolischer Lösung in Gegenwart von Alkoholen in die 1,1-Dialkoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorine **22** überführen. Das 1,1-Dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**22a**) wird so in 61proz. Ausbeute als gelbe, kristalline Verbindung erhalten.



Die Lage der Resonanzsignale von  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$  im  $^1\text{H}$ -NMR- sowie von  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^6$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tab. 5) unterstützt die inzwischen allgemein anerkannte Annahme<sup>21)</sup>, daß in den  $\lambda^5$ -Phosphorinen cyclische Phosphinalkylene mit deutlich erhöhten  $\pi$ -Elektronendichten in 2,4,6-Stellung vorliegen.

Tab. 5. NMR-Spektren der  $\lambda^5$ -Phosphorine **22a** und **23**

Verb.	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ [ppm]
<b>22a</b>	5.05 ( $^2J_{\text{P}/\text{H}} = 0.97$ Hz, $J_{\text{H}^2/\text{H}^4} = J_{\text{H}^6/\text{H}^4} = 1.28$ Hz, 2H, $\text{H}^2$ , $\text{H}^6$ ), 6.23 ( $^4J_{\text{P}/\text{H}} \approx 2.30$ Hz, 1H, $\text{H}^4$ ), 3.47 ( $^3J_{\text{P}/\text{H}} = 13.5$ Hz, 6H, $\text{OCH}_3$ ), 7.33 – 7.59 (m, 10H)
<b>23a</b>	2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 3.86 (d, $^3J_{\text{P}/\text{H}} = 14$ Hz, 6H, $\text{OCH}_3$ ), 6.81 – 7.8 (m, 22H, Phenyl-H)
<b>23b</b>	3.73 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 3.78 (s, 6H, $\text{OCH}_3$ ), 3.76 (d, $^3J_{\text{P}/\text{H}} = 14$ Hz, 6H, $\text{POCH}_3$ ), 7.20 – 7.24 (m, 22H, Phenyl-H)
<b>22a</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ [ppm] ( $J_{\text{P}/\text{C}}$ [Hz]) $\delta = 74.11$ (d, $J_{\text{P}/\text{C}} = 143.2$ Hz, C-2, C-6), 144.2 (d, 18.8, C-3, C-5), 102.5 (d, 16.4, C-4), 154.1 (d, 10.0, C-7), 128.4, 127.2, 127.6 (s, C-8, C-9, C-10), 52.6 (d, 2.9, $\text{OCH}_3$ )

**22a** ist das erste  $\lambda^5$ -Phosphorin, das sowohl in 2,6- als auch in 4-Stellung unsubstituiert ist. Die Umsetzung von **22a** mit Aryldiazoniumsalzen führt in Übereinstimmung mit der Reaktivität von Phosphinalkylenen<sup>22)</sup> und 1,1-Dimethoxy-4-R- $\lambda^5$ -phosphorin<sup>23)</sup> gegenüber Diazoniumsalzen zu den 2,4,6-Tris(aryldiazo)-1,1-dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen **23** (Tab. 5). Es sind tiefrote kristalline Verbindungen, deren UV/VIS-Spektren in Abb. 4 dargestellt sind. Die Protonierung von **23** zu den Phosphoniumsalzen **24** (bzw. den möglichen Isomeren, z. B. Protonierung an der Azogruppe in 4-Stellung) erfolgt erst in stark saurer Lösung, sie zeigt sich durch eine starke hypochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums.

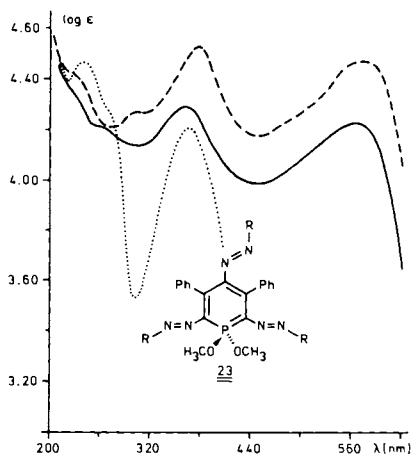


Abb. 4. UV-Spektren von 1,1-Dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**22a**) und der 2,4,6-Tris(aryloxy)-1,1-dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorine **23** (in Ethanol)

**23a**: ———  $\lambda_{\text{max}}$  = 224 sh (24100), 238 sh (19300), 270 sh (15600), 364 (19300), 570 (16900)

**23b**: - - - - -  $\lambda_{\text{max}}$  = 238 sh (25100), 272 (16400), 298 sh (18400), 318 sh (18400), 334 sh (21200), 380 (33400), 574 (29000)

**22a**: ······  $\lambda_{\text{max}}$  = 241 (28000), 265 sh (16000), 368 (13800)

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 33, Beckman Acculab 3. – UV-Spektren: Beckman UV 24, Beckman Acta M VI, die Spektren wurden auf Lochstreifen gespeichert und mit dem „UV-plot“-Programm der Universität Regensburg mit dem Rechner TR 440 der Universität Regensburg gezeichnet. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T 60, Varian EM 360 A, Bruker WH-90 (90 MHz), Bruker WM-250 (250 MHz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WH-90 (22.63 MHz). –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WM-250 (101.257 Hz). – Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH5 und dem Varian MAT 311 A von der MS-Abteilung der Betriebseinheit Zentrale Analytik unter Leitung von Herrn Dr. K. Mayer aufgenommen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Programm LAOCOON-LAME<sup>6)</sup> mit dem Rechner TR 440 der Universität Regensburg gerechnet. Die erhaltenen Spektren sind mit dem Rechner mit Linienbreiten von 0.3 bzw. 0.5 Hz gezeichnet.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi-Gerät SMP 20 in abgeschmolzenen Röhrchen unter Schutzgas bestimmt und sind unkorrigiert. – Die Elementaranalysen sind in der Mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn G. Wandinger durchgeführt worden.

### Darstellung der 3,5-disubstituierten $\lambda^3$ -Phosphorine (**11**)

*1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-phenyl-3(2H)-phosphorinon* (**13a**): In einem 100-ml-Zweihalskolben mit seitlichem Kapillarhahn werden unter Reinststickstoff 3.90 g (15.0 mmol) *1-tert-Butyl-1,6-dihydro-5-phenyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxid* (**1a**) in 60 ml absol. Toluol mit 2.16 g (20.0 mmol) Phenylsilan 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Hochvak. (Sdp. 120–125 °C/0.05 Torr; Ölbadtemp. bis 160 °C) destilliert. Das Phosphan **13a** wird als hochviskoses Öl erhalten, Ausb. 3.65 g (98 %). – IR (KBr):

3060, 3030 (Aryl-H, C=CH), 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (d,  $J_{\text{P/H}} = 12$  Hz; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.56–2.90 (m; 4H), 6.34 (m; 1H, =CH-), 7.30–7.50 (m; 5H, Phenyl-H). - MS (70 eV):  $m/e = 246$  (40%,  $\text{M}^+$ ), 190 (100,  $[\text{M} - ^4\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 162 (25,  $[\text{M} - ^4\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}]^+$ ), 157 (21,  $[\text{M} - ^4\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}]^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{OP}$  (246.3) Ber. C 73.15 H 7.77 Gef. C 72.78 H 7.65

*1-tert-Butyl-1,2-dihydro-3,5-diphenylphosphorin (10e)*

a) *Aus 13a und Phenyllithium*: In einem 50-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn werden unter Reinststickstoff 2.46 g (10.0 mmol) **13a** in 20 ml absol. Benzol unter Eiskühlung und Rühren mit der Spritze mit etwa 60.0 mmol Phenyllithium versetzt. Man rührt etwa 12 h bei Raumtemp. und hydrolysiert anschließend unter Eiskühlung mit 5 ml 2 N HCl. Die Benzolphase wird mit wenig Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird in einer Kugelrohrdestillationsapparatur unter Reinststickstoff bei 180°C Badtemp./0.05 Torr destilliert. Nach der Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol erhält man **10e** als farbloses, kristallines Produkt, Schmp. 79–81°C (aus Ethanol), Ausb. 920 mg (30%). - IR (KBr): 3060 (C=C-H), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (d,  $J_{\text{P/H}} = 12.31$  Hz; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.47–3.12 (m,  $J_{\text{P/H}} = 17.23$  Hz,  $J_{\text{H}_2/\text{H}_4} = 2.05$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.32 (m,  $J_{\text{P/H}} = 39.83$  Hz,  $J_{\text{H}_2/\text{H}_6} = 0.82$  Hz; 1H,  $\text{H}^6$ ), 6.63 (m,  $J_{\text{P/H}} = 1.02$  Hz; 1H,  $\text{H}^4$ ). - MS (70 eV):  $m/e = 306$  (39%,  $\text{M}^+$ ), 250 (47,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 249 (100,  $[\text{M} - ^4\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 172 (21,  $[\text{M} - ^4\text{C}_4\text{H}_9 - ^6\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ), 171 (16,  $[\text{M} - ^4\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_6]^+$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{P}$  (306.4) Ber. C 82.32 H 7.57 Gef. C 82.09 H 7.45

b) *Aus 13a und Phenylmagnesiumbromid*: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Quecksilberventil, mit Tropftrichter und Schutzgaszufuhr tropft man zu einer Lösung von 0.25 mol Phenylmagnesiumbromid in 80 ml absol. Ether unter magnetischem Rühren und Eiskühlung die Lösung von 10.0 g (40 mmol) **13a** in 30 ml absol. Ether. Nach beendeter Zugabe rührt man 1 h bei Raumtemp. und erhitzt dann unter Rückfluß 6 d zum Sieden. Die eisgekühlte Reaktionslösung wird hierauf mit 100 ml halbkonz. Salzsäure hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherextrakte werden über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Solvens wird der viskose Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Bis 85–90°C/0.01 Torr geht etwas Biphenyl über, bei 130–160°C/0.01 Torr erhält man 10.0 g rohes **10e**, das noch etwas Edukt **13a** enthält. Die Chromatographie an Kieselgel/Benzol liefert 9.25 g (75%) reines **10e**, Schmp. 78–80°C.

*Thermolyse von 10e zu 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (11e)*: 9.25 g (30.0 mmol) **10e** werden in einem 50-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn (Verschluß mit einem Quecksilberventil) unter Reinststickstoff im Metallbad 20 min auf 260–290°C erhitzt. Die anschließende Destillation des Thermolyseproduktes in einer Mikrodestillationsapparatur bei 0.01 Torr liefert das  $\lambda^3$ -Phosphorin **11e**, das durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether unter Reinststickstoff rein erhalten wird; Schmp. 92–94°C (aus Ethanol), Ausb. 6.16 g (82%). - MS (70 eV):  $m/e = 248$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 247 (15,  $[\text{M} - ^1\text{H}]^+$ ), 233 (14,  $[\text{M} - ^3\text{CH}_3]^+$ ), 215 (25,  $[\text{M} - ^3\text{PH}_2]^+$ ), 171 (5,  $[\text{M} - ^6\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ), 170 (13,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6]^+$ ), 146 (6,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ), 128 (4,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (15,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{P}$  (248.3) Ber. C 82.24 H 5.28 Gef. C 81.98 H 5.17

*1-tert-Butyl-1,2-dihydro-3-phenyl-5-(p-tolyl)phosphorin (10f) und Thermolyse von 10f zu 3-Phenyl-5-(p-tolyl)- $\lambda^3$ -phosphorin (11f)*: In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Anschutz-Aufsatz mit KPG-Rührer, Rückflußkühler (mit Quecksilberventil), Tropftrichter und Schutzgaszufuhr tropft man zu der aus 5.90 g (0.24 mol) Magnesium und 41.0 g (0.24 mol) 4-Bromtoluol in 100 ml absol. Ether dargestellten Grignard-Lösung unter Eiskühlung 10.0 g (40 mmol) **13a**. Nach be-

endeter Zugabe rührt man noch 1 h bei Raumtemp., dann wird 7 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierauf wird unter Eiskühlung mit 100 ml halbkonz. Salzsäure versetzt und noch etwa 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  und dem Abziehen des Solvens liefert die Destillation i. Ölpumpenvak. bei 140–170°C/0.01 Torr 10.0 g **10f** als Rohprodukt, das noch etwas Edukt **13a** enthält. Durch Chromatographie an Kieselgel/Benzol werden 9.74 g (76%) reines **10f** als farbloses Öl erhalten.

Zur Darstellung des  $\lambda^3$ -Phosphorins **11f** wird **10f** im Metallbad unter Reinststickstoff 20 min auf 260–290°C erhitzt. Das Thermolysat wird zunächst i. Hochvak. destilliert, die anschließende Chromatographie an Kieselgel/Pentan/Ether unter Schutzgas liefert das reine, schnell kristallisierende **11f**, Schmp. 75–76°C (aus Ethanol), Ausb. 7.17 g (90%). – MS (70 eV):  $m/e = 262$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 261 (11,  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ), 247 (23,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 229 (14,  $[\text{M} - \text{PH}_2]^+$ ), 215 (15,  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{PH}]^+$ ), 172 (4,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^+$ ), 128 (13,  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (14,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$  (262.3) Ber. C 82.42 H 5.76 Gef. C 82.22 H 5.63

**3-Methyl-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (11a):** Zur Lösung von 1.20 g (4.80 mmol) **13a** in 20 ml absol. Ether tropft man unter Rühren und Eiskühlung unter Reinststickstoff 20 ml einer 1.6 N Lösung von Methyllithium in *n*-Pentan. Man rührt 12 h bei Raumtemp. und hydrolysiert die intensiv rot gefärbte Lösung mit 5 ml 2 N HCl. Nach dem Waschen und Trocknen der gelben etherischen Lösung liefert die Destillation bei 125–145°C/0.01 Torr 520 mg (45%) 1,2-Dihydrophosphorin **10a** als farbloses Öl, das noch etwas Edukt **13a** enthält.

**10a** wird ohne weitere Reinigung direkt bei 250–280°C (15 min) thermolysiert, die anschließende Destillation liefert bei 90–93°C/0.05 Torr 250 mg (60%)  $\lambda^3$ -Phosphorin **11a** als farblose Flüssigkeit. – MS (70 eV):  $m/e = 186$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 185 (17,  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ), 171 (57,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 154 (9,  $[\text{M} - \text{PH}]^+$ ), 146 (4,  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ), 128 (14,  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (19,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}$  (186.2) Ber. C 77.40 H 5.95 Gef. C 77.39 H 6.07

**1-tert-Butyl-5-ethyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin (10b) und Thermolyse von 10b zur 3-Ethyl-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (11b):** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer, Tropftrichter und Schutzgaszufuhr tropft man zur Grignard-Lösung aus 26.2 g (18.0 ml, 0.24 mol) Ethylbromid und 5.90 g (0.24 mol) Magnesium in 80 ml absol. Ether unter Eiskühlung die Lösung von 10.0 g (40 mmol) **13a** in 20 ml absol. Ether. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird 8 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter Eiskühlung wird dann mit 100 ml halbkonz. Salzsäure hydrolysiert. Die etherische Phase liefert nach dem Waschen und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  bei der Destillation i. Ölpumpenvak. bei 125–150°C/0.05 Torr 6.50 g 1,2-Dihydrophosphorin **10b**, das noch mit geringen Mengen des Eduktes **13a** verunreinigt ist. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ether (30:1) erhält man 5.45 g (52%) des Isomerengemisches der 1,2-Dihydrophosphorine **10b**, das unter Reinststickstoff 20 min bei 260–290°C thermolysiert wird. Durch Destillation des Thermolysats bei 80–90°C/0.01 Torr und anschließende Chromatographie an Kieselgel/*n*-Pentan/Ether erhält man das reine  $\lambda^3$ -Phosphorin **11b** als farblose Flüssigkeit, Ausb. 3.60 g (85%). – MS (70 eV):  $m/e = 200$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 199 (14,  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ), 185 (42,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 171 (21,  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ ), 170 (15,  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_6]^+$ ), 152 (15,  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{PH}]^+$ ), 128 (5,  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (7,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{P}$  (200.2) Ber. C 77.98 H 6.54 Gef. C 78.03 H 6.47

**1,5-Di-tert-butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin (10c) und Thermolyse von 10c zur 3-tert-Butyl-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (11c):** In einem 100-ml-Zweihalskolben mit seitlichem Kapillarahahn, Rückflußkühler mit Quecksilberventil und Tropftrichter tropft man zur Lösung von 1.85 g (7.5 mmol) **13a** unter Rühren und Eiskühlung 35 ml einer etwa 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann unter Eis-

kühlung mit 5 ml 2 N HCl hydrolysiert. Nach dem Waschen der Etherlösung mit etwa 20 ml mit Stickstoff gesättigtem Wasser und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  wird das Solvens abgezogen. Die anschließende Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur (oder rotierendem Kugelrohr) liefert bei 170–180 °C (Badtemp.)/0.01 Torr das 1,2-Dihydrophosphorin **10c** als schwach gelbes Öl, Ausb. 1.10 g (51 %).

Die anschließende Thermolyse von **10c** wird in der Schmelze unter Reinststickstoff bei 300–320 °C (15 min) durchgeführt, die Hochvakuumdestillation liefert bei 100–120 °C (Badtemp.)/0.01 Torr das  $\lambda^3$ -Phosphorin **11c** als farbloses Öl, Ausb. 520 mg (60 %). – MS (70 eV):  $m/e = 228$  (84 %,  $\text{M}^+$ ), 213 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 181 (7,  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{PH}]^+$ ), 172 (10,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 171 (19,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 146 (15,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ), 128 (18,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (14,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{P}$  (228.3) Ber. C 78.92 H 7.51 Gef. C 78.50 H 7.35

*5-Butyl-1-tert-butyl-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin (10d) und Thermolyse von 10d zu 3-Butyl-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (11d)*: 2.85 g (11.6 mmol) **13a** werden, wie bei der Darstellung von **11c** beschrieben, mit 40 ml einer etwa 1 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Pentan umgesetzt. Die destillative Aufarbeitung liefert bei 120–140 °C (Badtemp.)/0.01 Torr das 1,2-Dihydrophosphorin **10d** als farbloses Öl, Ausb. 1.40 g (42 %).

Die Thermolyse von **10d** wird bei 200–250 °C (20 min) durchgeführt; die Destillation bei 100–120 °C (Badtemp.)/0.01 Torr in einer Mikrodestillationsapparatur unter Reinststickstoff liefert das  $\lambda^3$ -Phosphorin **11d** als farbloses Öl, Ausb. 560 mg (50 %). – MS (70 eV):  $m/e = 228$  (88 %,  $\text{M}^+$ ), 227 (4,  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ), 213 (6,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 186 (100,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 185 (34,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 172 (36,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_3]^+$ ), 146 (6,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ), 128 (17,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (13,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{P}$  (228.3) Ber. C 78.92 H 7.51 Gef. C 78.63 H 7.41

*1-tert-Butyl-5-(2-furyl)-1,2-dihydro-3-phenylphosphorin (10g) und Thermolyse von 10g zu 3-(2-Furyl)-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (11g)*

*2-Furyllithium*: Die Lithiierung des Furans erfolgt entsprechend Lit.<sup>24)</sup> durch Umsetzung von 10.9 g (0.16 mol) Furan in 20 ml absol. Ether unter Eiskühlung mit 75 ml 1.6 N *n*-BuLi-Lösung in *n*-Pentan und anschließendes 1stdg. Rühren bei Raumtemp.

Zur Lösung des 2-Furyllithiums tropft man unter Eiskühlung und Rühren unter Reinststickstoff die Lösung von 4.96 g (5.00 mmol) **13a** in 30 ml absol. Ether. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die intensiv rote Reaktionslösung mit 10 ml 2 N HCl hydrolysiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die anschließende Destillation liefert bei 120–155 °C 1.75 g (30 %) rohes 1,2-Dihydrophosphorin **10g**, das noch geringe Mengen Edukt **13a** enthält.

Die direkte Thermolyse bei 250–270 °C ergibt bei der anschließenden Destillation bei 110–115 °C/0.05 Torr 710 mg (50 %)  $\lambda^3$ -Phosphorin **11g** als farblose, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit. – MS (70 eV):  $m/e = 238$  (13 %,  $\text{M}^+$ ), 220 (28,  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ ), 205 (100,  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3]^+$ ), 177 (15,  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ ), 172 (16,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 171 (13,  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_3\text{O}]^+$ ), 128 (15,  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (16,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OP}$  (238.2) Ber. C 75.62 H 4.65 Gef. C 75.30 H 4.57

*1-tert-Butyl-1,2-dihydro-3-phenyl-5-(2-thienyl)phosphorin (10h) und Thermolyse von 10h zu 3-Phenyl-5-(2-thienyl)- $\lambda^3$ -phosphorin (11h)*: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgaszufuhr tropft man zur Grignard-Lösung aus 20.3 g (12.0 ml, 0.125 mol) 2-Bromthiophen und 3.00 g (0.125 mol) Magnesium in 80 ml absol. Ether unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 4.80 g (19.0 mmol) **13a** in 20 ml absol. Ether. Man rührt 2 h bei Raumtemp. und erhitzt dann 4 d unter Rück-



fluß zum Sieden. Die Reaktionslösung wird unter Eiskühlung mit 100 ml halbkonz. Salzsäure hydrolysiert, die etherische Lösung nach dem Waschen und Trocknen destillativ aufgearbeitet. Bei 125–150°C/0.05 Torr gehen 1.10 g rohes **10h** als gelbes Öl über, das durch Chromatographie an Kieselgel/*n*-Pentan/Ether (30:1) von geringen Mengen Edukt **13a** abgetrennt wird. Man erhält 0.96 g (17%) reines **10h**, das direkt bei 260–300°C 10 min thermolysiert wird. Das  $\lambda^3$ -Phosphorin **11h** wird nach der Reinigung durch Mikrodestillation bei 120–150°C (Badtemp.)/0.05 Torr und durch Chromatographie an Kieselgel/*n*-Pentan/Ether (10:1) kristallin erhalten. Ausb. 620 mg (75%, bezogen auf **10h**), Schmp. 63–64°C (aus Ethanol). – MS (70 eV):  $m/e = 254$  (100%,  $M^+$ ), 221 (45,  $[M - \text{SH}]^+$ ), 220 (29,  $[M - \text{H}_2\text{S}]^+$ ), 239 (8,  $[M - \text{CH}_3]^+$ ), 170 (11,  $[M - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^+$ ), 128 (5,  $[M - \text{C}_4\text{H}_3\text{SC}\equiv\text{P}]^+$ ), 115 (7,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{PS}$  (254.3) Ber. C 70.85 H 4.36 Gef. C 70.21 H 4.30

#### Darstellung der 3,4,5-trisubstituierten $\lambda^3$ -Phosphorine (**21**)

Die zur Synthese der 3,4,5-trisubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorine **21** als Edukte benötigten 5-Aryl-1-tert-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinon-1-oxide **4** wurden bereits beschrieben<sup>1–3</sup>.

#### Allgemeine Arbeitsmethode zur Darstellung der 5-Aryl-1-tert-butyl-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinone **19** durch Reduktion von **4**

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit seitlichem Kapillarhahn und Rückflußkühler mit Quecksilberventil werden unter Reinststickstoff 10.0 mmol **4** und 15.0–20.0 mmol Phenylsilan in 30 ml absol. Toluol 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens und des überschüssigen Reduktionsmittels wird **19** in einer Mikro-Feststoffdestillationsapparatur unter Schutzgas bei 0.01 Torr destilliert. Die aus dem Phenylsilan entstandenen Siloxane bleiben praktisch völlig im Destillationsrückstand.

*1-tert-Butyl-1,6-dihydro-4-methyl-5-phenyl-3(2H)-phosphorinon (19a)*: 2.76 g (10.0 mmol) **4a** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Phenylsilan reduziert. Die Destillation liefert bei 130°C/0.01 Torr **19a** als farbloses, viskoses Öl, Ausb. 1.93 g (79%). – IR (Film): 3045 (Aryl-H), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09$  (d,  $J_{P/H} = 12.3$  Hz; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.68–1.71 (m; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54–2.77 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.12–7.47 (m; 5H, Phenyl). – MS (70 eV):  $m/e = 260$  (11%,  $M^+$ ), 204 (100,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 176 (23,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CO}]^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{OP}$  (260.3) Ber. C 73.82 H 8.13 Gef. C 73.69 H 8.01

*1-tert-Butyl-1,6-dihydro-4-methyl-5-(p-tolyl)-3(2H)-phosphorinon (19b)*: Die Reduktion von 2.90 g (10.0 mmol) **4b** mit Phenylsilan liefert bei der nachfolgenden Destillation bei 140°C/0.01 Torr 1.20 g (42%) **19b** als farbloses, hochviskoses Öl. – IR (Film): 3030 (Aryl-H), 1655  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09$  (d,  $J_{P/H} = 12.3$  Hz; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.64–1.78 (m; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s; 3H, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2.53–2.77 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.00–7.42 (m; 4H, Aryl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 274$  (26%,  $M^+$ ), 218 (100,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 209 (18,  $[M - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3]^+$ ), 190 (10,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CO}]^+$ ), 175 (8,  $[209 - \text{CO}]^+$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OP}$  (274.3) Ber. C 74.43 H 8.45 Gef. C 74.26 H 8.47

*1-tert-Butyl-5-(4-chlorphenyl)-1,6-dihydro-4-methyl-3(2H)-phosphorinon (19c)*: 2.95 g (10.0 mmol) **4c** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Phenylsilan reduziert. Die destillative Aufarbeitung liefert bei 180–200°C/0.01 Torr 1.92 g (74%) **19c** als schwach gelbes, viskoses Öl. – IR (Film): 3040 (Aryl-H), 1675  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09$  (d,  $J_{P/H} = 12.3$  Hz; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.67–1.70 (m; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47–2.77 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.05–7.46 (m; 4H, Aryl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 294$  (19%,  $M^+$ ), 238 (100,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ ), 210 (13,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CO}]^+$ ), 203 (13,  $[M - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Cl}]^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClOP}$  (294.8) Ber. C 65.20 H 6.84 Gef. C 65.15 H 6.76

**3-Butyl-4-methyl-5-phenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (21a)** durch Thermolyse von **5-Butyl-1-tert-butyl-1,2-dihydro-4-methyl-3-phenylphosphorin (20a)**: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit seitlichem Kapillarrhahn und Rückflußkühler mit Quecksilberventil-Verschluß werden unter Reinststickstoff zur Lösung von 5.20 g (20.0 mmol) Phosphorinon **19a** in 30 ml absol. Ether 75 ml (120 mmol) einer 1.6 N Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan unter Eiskühlung und Rühren zugetropft. Nach 18stdg. Reaktionszeit bei Raumtemp. wird die intensiv rote Reaktionslösung unter Eiskühlung vorsichtig mit halbkonz. Salzsäure hydrolysiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit  $\text{CaCl}_2$  und Abziehen des Solvens wird der hochviskose Rückstand (**20a**), der noch etwas unumgesetztes Edukt **19a** enthält, bei 140–170°C (Badtemp.)/0.01 Torr destilliert, Ausb. 3.30 g (65%).

Die Thermolyse zu **21a** erfolgt bei 250–290°C (15 min) unter Reinststickstoff. Das Phosphorin wird zunächst i. Hochvak. bei 90–110°C/0.01 Torr abdestilliert und durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Diethylether (10:1 Vol.) unter Schutzgas gereinigt. Man erhält 1.70 g (65%, bezogen auf **20a**) **21a** als farbloses, schwach viskoses Öl, Sdp. 76°C/0.05 Torr. – MS (70 eV):  $m/e = 242$  (41%,  $\text{M}^+$ ), 227 (3,  $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3]^+$ ), 214 (31,  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ ), 200 (34,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 199 (29,  $[\text{M} - \cdot\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 171 (73,  $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3 - \cdot\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 157 (100,  $[\text{M} - \cdot\text{C}_5\text{H}_{10} - \cdot\text{CH}_3]^+$ ), 128 (41,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ), 115 (46,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{P}$  (242.3) Ber. C 79.31 H 7.90 Gef. C 79.09 H 7.82

**3-Butyl-5-(4-chlorphenyl)-4-methyl- $\lambda^3$ -phosphorin (21b)** durch Thermolyse von **20b**: Wie bei der Darstellung von **21a** beschrieben, werden 2.90 g (10.0 mmol) Phosphorinon **19c** mit 35 ml (60 mmol) einer 1.6 N Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan umgesetzt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung liefert die anschließende Destillation bei 140–180°C (Badtemp.)/0.05 Torr 1.50 g (45%) **20b**, das noch etwas unumgesetztes Edukt **19c** enthält. **20b** wird ohne weitere Reinigung bei 250–290°C unter Reinststickstoff thermolysiert. Die Destillation liefert bei 100–105°C/0.05 Torr 650 mg (53%) **21b** als gelbliches Öl. – MS (70 eV):  $m/e = 276$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 261 (6,  $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3]^+$ ), 249 (4,  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ ), 234 (77,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 233 (26,  $[\text{M} - \cdot\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 204 (1,  $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3 - \cdot\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 185 (3,  $[\text{M} - \cdot\text{C}_5\text{H}_{10} - \cdot\text{CH}_3]^+$ ), 219 (45,  $[\text{M} - \cdot\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 199 (38,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6 - \cdot\text{Cl}]^+$ ), 163 (61,  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ), 128 (7,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ), 115 (10,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClP}$  (276.8) Ber. C 69.44 H 6.56 Gef. C 68.98 H 6.45

**4-Methyl-3,5-diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (21c)** durch Thermolyse von **20c**: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgaszufuhr tropft man unter magnetischem Rühren und Eiskühlung die Lösung von 5.20 g (20.0 mmol) Phosphorinon **19a** in 20 ml absol. Ether zur Grignard-Lösung aus 18.8 g (120 mmol) Brombenzol und 3.00 g (123 mmol) Magnesium in 40 ml Ether. Man läßt 2 h bei Raumtemp. reagieren und erhitzt dann 2 d unter Rückfluß zum Sieden. Nach der Hydrolyse (Eiskühlung!) mit 50 ml halbkonz. Salzsäure liefert die destillative Aufarbeitung i. Ölpumpenvak. nach einem kleinen Biphenyl-Vorlauf bei 135–170°C (Badtemp.)/0.05 Torr 2.90 g (45%) **20c** als gelbes, viskoses Öl. **20c** wird ohne weitere Reinigung bei 260–290°C 10 min unter Reinststickstoff thermolysiert. Das rohe  $\lambda^3$ -Phosphorin **21c** wird nach der Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur durch Chromatographie an Kieselgel/*n*-Pentan/Ether feingereinigt. Farblose Kristalle, Ausb. 1.42 g (50%), Schmp. 85.0–86.0°C (aus Ethanol). – MS (70 eV):  $m/e = 262$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 247 (36,  $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3]^+$ ), 230 (21,  $[\text{M} - \text{PH}]^+$ ), 215 (22,  $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3 - \text{PH}]^+$ ), 202 (19,  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CHPH}]^+$ ), 128 (11,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ), 115 (15,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$  (262.3) Ber. C 82.42 H 5.76 Gef. C 82.35 H 5.67

**1,1-Dimethoxy-3,5-diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (22a)**: In einem 250-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarrhahn werden unter Reinststickstoff 3.72 g (15.0 mmol) 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**11e**) und 6.50 g (20.4 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 50 ml Benzol und 50 ml absol. Methanol 3 h

unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierauf engt man auf etwa 1/3 des Volumens ein, versetzt mit 20 ml Benzol, wäscht zweimal mit je 20 ml Wasser und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Die Chromatographie an Kieselgel/Ether liefert das  $\lambda^5$ -Phosphorin **22a** als gelbes, kristallines Produkt. Ausb. 3.10 g (61%), Schmp. 112–114°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1010, 955, 900  $\text{cm}^{-1}$  (P–O–CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 310$  (35%,  $\text{M}^+$ ), 279 (49,  $[\text{M} - \text{'OCH}_3]^+$ ), 247 (10,  $[\text{M} - \text{'OCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}]^+$ ), 217 (17,  $[\text{M} - \text{'P}(\text{OCH}_3)_2]^+$ ), 115 (7,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2]^+$ ), 93 (100,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_2^+$ ).  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$  (310.3) Ber. C 73.53 H 6.17 Gef. C 72.84 H 6.20

*1,1-Dimethoxy-3,5-diphenyl-2,4,6-tris(p-tolylazo)- $\lambda^5$ -phosphorin (23a)*: Zur Lösung von 1.00 g (3.10 mmol) **22a** und 600 mg Natriumacetat in 50 ml Methanol/5 ml Benzol werden unter Eiskühlung 2.70 g (13.1 mmol) *p*-Toluoldiazonium-tetrafluoroborat gegeben. Nach 3 h wird die tiefrote Reaktionslösung mit 100 ml Wasser versetzt. Das sich abscheidende Kupplungsprodukt **23a** wird dreimal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten benzolischen Extrakte werden nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingengt und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Das erhaltene, praktisch schwarze Öl kristallisiert beim Stehenlassen über Petrolether (50–70°C). Ausb. 350 mg (22%), tiefrote Kristalle, Schmp. 201–203°C (aus Petrolether). – MS (FD):  $m/e = 664$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}$  (664.8) Ber. C 72.27 H 5.61 N 12.64 Gef. C 71.98 H 5.51 N 12.60

*1,1-Dimethoxy-2,4,6-tris(4-methoxyphenylazo)-3,5-diphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (23b)*: Die magnetisch gerührte Lösung von 1.00 g (3.10 mmol) **22a** in 50 ml Methanol/5 ml Benzol wird unter Eiskühlung mit 2.90 g (11.4 mmol) 4-Methoxybenzoldiazonium-tetrafluoroborat und 600 mg Natriumacetat versetzt. Nach 3 h wird die tiefrote Reaktionslösung mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte werden nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingengt und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Das tief-schwarze, ölige Reaktionsprodukt kristallisiert beim Stehenlassen über Petrolether (50–70°C) in der Kälte. Ausb. 570 mg (28%), tiefrote Kristalle, Schmp. 210°C. – MS (FD):  $m/e = 713$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_5\text{P}$  (712.8) Ber. C 67.14 H 5.23 N 11.79 Gef. C 67.20 H 5.09 N 11.75

- 1) G. Märkl und D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4381.
- 2) G. Märkl, K. Hock und D. Matthes, *Chem. Ber.* **116**, 445 (1983).
- 3) G. Märkl und K. Hock, *Chem. Ber.* **116**, 1756 (1983).
- 4) G. Märkl und G. Habel, *Phosphorus Sulfur* **5**, 27 (1978).
- 5) G. Märkl, G. Adolin, F. Kees und G. Zander, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3445.
- 6) J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40; J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard und J. B. Robert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4593.
- 7) K.-H. Heier, Dissertation, Univ. Würzburg 1974; siehe auch G. Märkl, D. E. Fischer und H. Olbrich, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 645.
- 8) G. Märkl und K.-H. Heier, *Angew. Chem.* **84**, 1067 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1017 (1972).
- 9) G. Märkl und D. Matthes, *Angew. Chem.* **84**, 1069 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1019 (1972).
- 10) *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E1, Organische Phosphorverbindungen I, S. 83, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- 11) F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1753.
- 12) F. Nief, C. Charrier, F. Mathey und M. Simaly, *Nouv. J. Chim.* **5**, 187 (1981); *Tetrahedron Lett.* **21**, 1441 (1980).
- 13) J.-M. Alcaraz, A. Breque und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1565 (1982); siehe auch G. Märkl, G. Habel und H. Baier, *Phosphorus Sulfur* **5**, 257 (1979).
- 14) Siehe Lit.<sup>15)</sup>; A. J. Ashe und P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1804 (1971); A. J. Ashe, R. R. Sharp und J. W. Tolan, ebenda **98**, 5451 (1976); siehe Lit.<sup>16)</sup>.
- 15) A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293, 6690 (1971).

- 16) G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 919.
- 17) D. F. Ewing, Org. Magn. Reson. **12**, 499 (1979); M. Hesse, H. Meier und B. Zech, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 236–237, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 18) K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch., Bd. 38, dort S. 30–31 (1973); siehe auch Lit.<sup>1–3,14–16</sup>.
- 19) K. Dimroth und W. Stüde, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968); K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 1 (1973).
- 20) G. Märkl, H. Baier, R. Liebl und D. S. Stephenson, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 870.
- 21) G. Märkl, Angew. Chem. **75**, 1121 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 1121 (1963); siehe auch: K. Dimroth, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl*), Bd. E1, S. 783, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- 22) G. Märkl, Z. Naturforsch., Teil B **17**, 782 (1962).
- 23) G. Märkl und R. Liebl, Synthesis **1978**, 846.
- 24) V. Ramanathan und R. Levine, J. Org. Chem. **27**, 1216 (1962).

[160/83]