

Addition von Phosphor-Nucleophilen an Benzothiet

Heinz-Ludwig Eckes, Hans-Peter Niedermann und Herbert Meier*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 19. Juni 1990

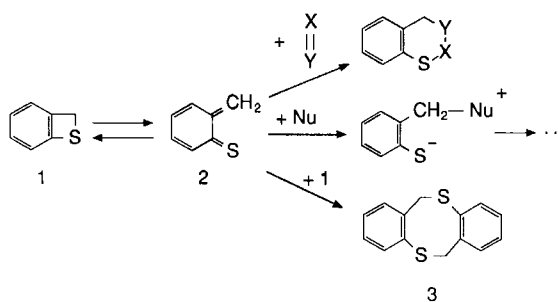
Key Words: Phosphorus compounds, organic / Phosphorus heterocycles / Arbuzov rearrangement / Mechanism, S_N2, S_N1

Addition Reactions of Phosphorus Nucleophiles to Benzothiete

Trialkyl phosphites **4** add to the *o*-quinoid form **2** of benzothiete (**1**) to yield the phosphonates **6**. An intermolecular migration of an alkyl group from oxygen to sulfur is the most important feature of this transformation. The rearrangement – related to the Arbuzov reaction – can be avoided in a two-step process by the subsequent action of PCl₃ and alcohol; thus the phosphonates **10** are generated. Analogous to **2** → **6**, dimethyl phenylphosphinate (**11**) furnishes **13**. In contrast, the

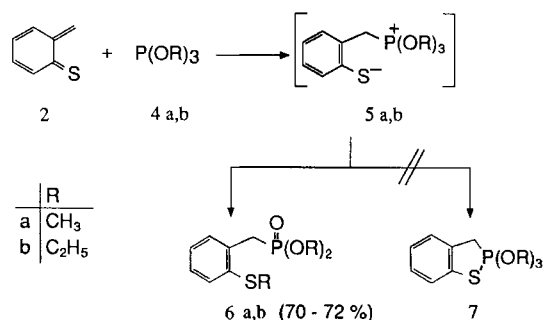
cyclic esters **14a–d** form 2:1 adducts, namely the 12- to 15-membered heterocyclic compounds **17a–d**. An intramolecular rearrangement in a 1:1 adduct is only observed for the 1,3,2-dioxaphosphepine **14e**, a benzylic system which allows an S_N1 process generating the 1,6,2-oxathiaphosphine **18e**. A similar rearrangement at a tertiary carbon center is prevented by the competitive addition of water (**1** + **14f** → **20**).

2*H*-Benzothiet (**1**) ist sowohl durch Photolyse^{1,2)} als auch durch Pyrolyse^{3–6)} einfach zugänglich. Aufgrund der leichten thermischen Valenzisomerisierung ($\Delta G^\ddagger = 28.3$ kcal/mol) zu dem hochreaktiven 8- π -Elektronensystem 6-Methylen-2,4-cyclohexadien-1-thion (**2**) eignet es sich hervorragend als Synthon in der Heterocyclen-Synthese^{7–14)}. Als Heterodien kann es mit einer Vielzahl von Dienophilen X=Y im Sinne einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion umgesetzt werden. Bedingt durch sein sehr niedrig liegendes LUMO (–1.64 eV¹¹⁾) besitzt es zudem eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen. In Abwesenheit von Reaktionspartnern reagiert **2** beim Erwärmen mit **1** zu dem Dimeren 6*H*,12*H*-Dibenzo[*b,f*][1,5]dithiocin (**3**).

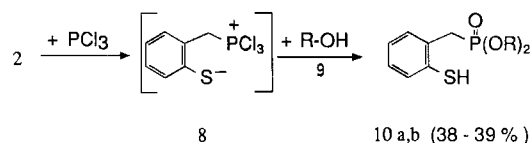


Wird das ortho-quinoid System **2** in siedendem Toluol in Anwesenheit von nucleophilen Reaktionspartnern gebildet, so erfolgt der Angriff immer an der exocyclischen Methylengruppe von **2**. Im Falle der Trialkylphosphite **4a,b** entstehen über die Zwitterionen **5a,b** in einem neuen Typ von Arbuzov-Umlagerung^{15,16)} die Phosphonsäurediester **6a,b**¹¹⁾. Eine Cyclisierung zu **7** kann nicht beobachtet werden. Die Triebkraft der Umlagerung ist die Ausbildung einer energiereichen P=O-Doppelbindung.

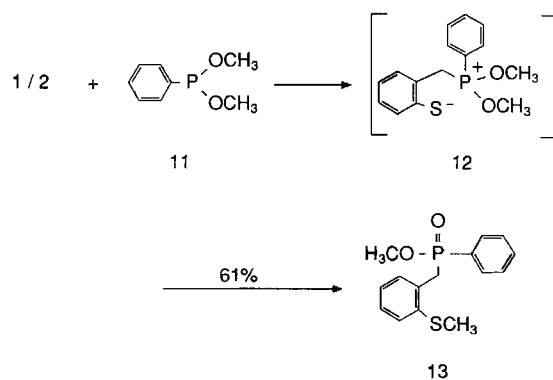
Die Wanderung eines Restes R vom Sauerstoffatom zum Schwefel gelingt nur mit Alkylgruppen. Bei Arylresten bleibt



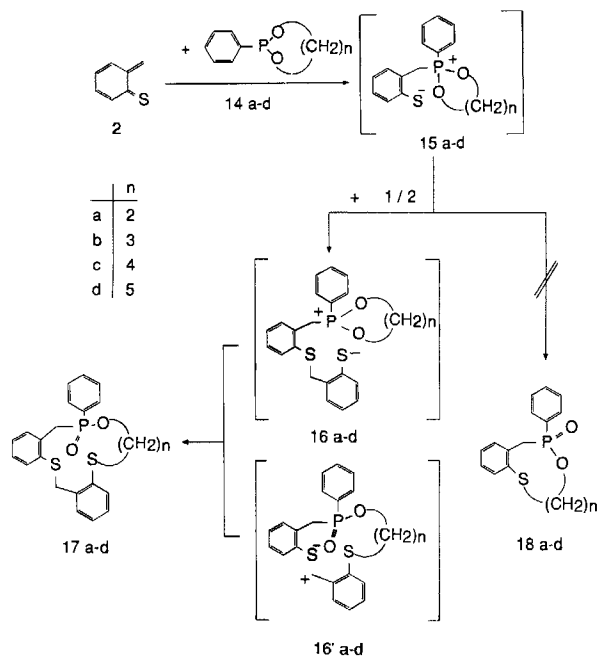
die Reaktion auf der Zwitterionenstufe **5** stehen; bei der nucleophilen Addition von PCl₃ an **2** kann man durch anschließende Alkohololyse die **6** entsprechenden Thiolverbindungen **10** erzeugen.



Analog zu den Trialkylphosphiten **4** reagiert auch Phenylphosphonigsäure-dimethylester (**11**).



Werden an Stelle von **11** cyclische Phenylphosphonigsäureester **14** eingesetzt, so können Phosphor-Schwefel-Heterocyclen mit 10 bis 15 Ringgliedern aufgebaut werden. Da-



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **17a–d** (δ -Werte, in CDCl_3 , TMS interner Standard, Beträge der Kopplungskonstanten in Hz)

	17a	17b	17c	17d
5-H	3.47	3.29	3.15	3.39
$^2J_{\text{HH}}$	15.0	14.5	15.0	15.0
$^2J_{\text{HP}}$	15.0	17.2	17.0	17.0
5-H'	3.67	3.62	3.44	3.44
$^2J_{\text{HP}}$	20.5	14.5	15.0	15.0
8-H(OCH_2)	4.07	3.89	3.65	3.65
	4.32	4.18	4.10	3.99
CH_2S (m)	2.96	2.98	2.93	3.04
	3.06	3.02	3.08	3.12
$^2J_{\text{HH}}$	14.9			
CH_2S (AB)	4.38	4.49	4.34	4.20
	4.74	5.56	4.49	4.24
$^2J_{\text{HH}}$	12.5	10.7	10.5	10.8
übrige CH_2 --		1.81	1.85	1.88/1.73
			1.67	1.63
				1.52
aromat. H	6.68 (1H)	7.08 (1H)	6.95 (1H)	6.96–7.04 (2H)
	6.87 (1H)	7.12 (1H)	7.03 (1H)	7.08–7.21 (3H)
	7.11 (1H)	7.20 (1H)	7.19–7.31 (4H)	7.25 (1H)
	7.23 (2H)	7.24 (1H)	7.36–7.43 (3H)	7.36 (2H)
	7.27–7.40 (4H)	7.33 (1H)	7.50 (1H)	7.43 (2H)
	7.46 (1H)	7.38 (1H)	7.59–7.67 (3H)	7.47 (1H)
	7.51 (1H)	7.42 (2H)		7.59–7.65 (2H)
	7.52 (1H)	7.51 (2H)		
	7.56 (1H)	7.60 (1H)		
		7.70 (2H)		

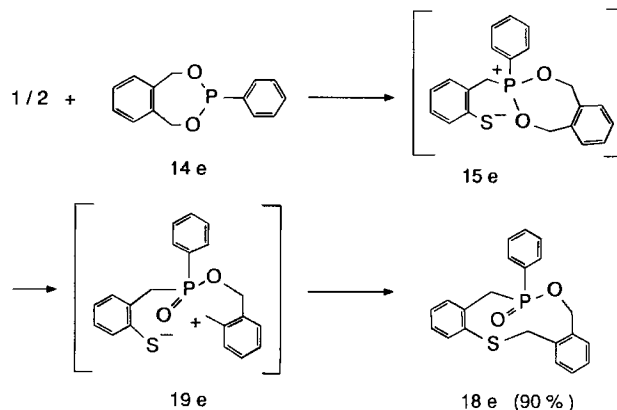
bei zeigt es sich, daß abhängig vom Edukt **14** 2:1- oder 1:1-Addukte entstehen. Im Falle der Phenylphosphonigsäureester **14a–d** ($n = 2–5$) addieren sich die Zwitterionen **15a–d** an ein weiteres Benzothiet 1/2 unter Bildung von **16a–d** oder **16'a–d**. Erst im Anschluß daran erfolgt in dem 2:1-Addukt eine Arbuzov-Umlagerung mit Cyclisierung zu **17a–d**. Ein unmittelbarer Ringschluß von **15a–d** zu den Heterocyclen **18a–d** wird in diesen Fällen nicht beobachtet.

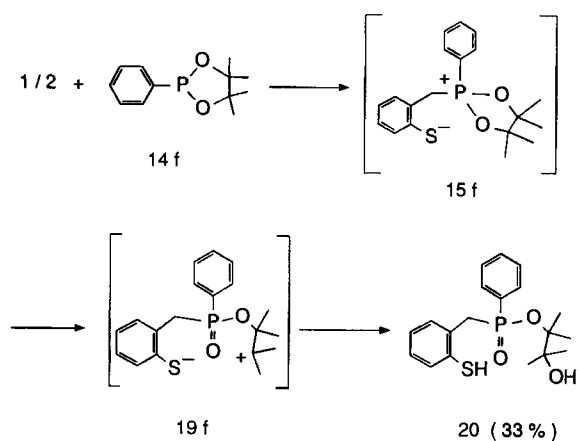
Die Kernresonanzdaten von **17a–d** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **17a–d** (δ -Werte, in CDCl_3 , TMS interner Standard, Beträge der Kopplungskonstanten J_{CP} in Hz)

	17a	17b	17c	17d
C-5/ $^1J_{\text{CP}}$	36.1/88.0	35.8/93.5	35.6/94.4	35.6/95.8
C-8/ $^2J_{\text{CP}}$	62.8/5.5	62.5/6.9	64.4/6.8	64.1/7.0
C-9/ $^3J_{\text{CP}}$	38.8/9.4	29.4/6.0	28.9/7.2	29.6/7.1
CH_2S	38.4	37.8	37.4	37.7
übrige CH_2	--	33.3	36.6	34.5
			26.3	27.3
				24.0
Phenyl				
i-C/ $^1J_{\text{CP}}$	130.4/130.7	131.2/126.8	130.9/126.5	130.3/125.8
o-C/ $^2J_{\text{CP}}$	131.4/9.4	131.6/9.9	131.7/9.5	132.0/9.5
m-C/ $^3J_{\text{CP}}$	128.1/13.4	128.5/12.5	128.4/12.5	128.2/12.5
übrige CH	126.9/2.8	126.4/2.8	125.4/ 2	125.9/2.5
	127.3/2.8	127.7/3.0	127.5/ 2	127.4/2.5
	131.6/7.4	129.8/ 2	127.6/3.3	129.1/ 2
	132.1/2.8	131.5/4.9	131.1/4.3	131.0/4.7
	132.7/2.8	132.3/ 2	122.2/ 2	132.1/ 2
	128.3	128.1	127.9	126.3
	128.4	128.8	128.4	128.1
	130.1	130.9	130.4	130.6
	136.2	136.6	135.1	130.7
übrige C_q	133.3/8.4	131.5/ 9	130.3/ 9	131.7/9.6
	135.7/6.1	136.9/6.0	137.5/6.4	137.4/6.7
	134.6	135.0	135.7	135.8
	140.7	139.9	139.0	137.2

Offensichtlich sind in **15a–d** die sterischen Verhältnisse für eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion des Thiophenolat-Restes zu ungünstig. Eine solche Reaktion würde einen siebengliedrigen





Übergangszustand mit 180°-„Backside-Angriff“ am Substitutionszentrum voraussetzen. Im Falle der cyclischen Ester **14e** und **f** gelingt es, durch geeignete elektronische Effekte am Substitutionszentrum einen Wechsel vom S_N2 - zum S_N1 -Mechanismus herbeizuführen. So kann das Zwitterion **15e** über **19e** zu dem 1:1-Heterocyclus **18e** weiterreagieren. Mit 90% liegt die Ausbeute für die Cyclisierung zu einem zehngliedrigen Ring extrem hoch. Dagegen neigt das aus **14f** über **15f** entstandene Zwitterion **19f** zur Anlagerung von Wasser. Dabei bildet sich das offenkettige Addukt **20**.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

IR: KBr-Preßlinge, Beckman Acculab 4. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AM 400, CDCl_3 als Lösungsmittel und interner Standard ($\delta = 7.2399$ bzw. 76.999). — MS: MAT 711 und CH 7A der Firma Varian, 70 eV. — Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Umsetzung von Benzothiet (1) mit Trialkylphosphiten 4a,b: Zu einer Lösung von 1.5 g (12.1 mmol) Phosphorigsäure-trimethylester (**4a**) bzw. 2.0 g (12.0 mmol) Phosphorigsäure-triethylester (**4b**) in 60 ml wasserfreiem Toluol wird in der Siedehitze langsam eine Lösung von 366 mg (3.0 mmol) Benzothiet (**1**) in 40 ml wasserfreiem Toluol getropft. Man erhitzt noch 2 h unter Rückfluß, entfernt dann die flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (80 \times 2.5 cm) mit Essigsäure-ethylester.

[2-(Methylthio)phenyl]methylphosphonsäure-dimethylester (6a): Ausb. 530 mg (72%), farblose Flüssigkeit. — IR (rein): $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$, 1470, 1440, 1250, 1190, 1060, 1035. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s, 3H, SCH_3), 3.40 (d, $^2J_{\text{PH}} = 22.0\text{ Hz}$), 2H, CH_2), 3.68 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.9\text{ Hz}$, 6H, OCH_3), 7.13–7.33 (m, 4H, arom. H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 17.0$ (SCH_3), 30.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 139.6\text{ Hz}$, CH_2), 52.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.9\text{ Hz}$, OCH_3), 125.6, d, $J_{\text{CP}} = 3.4\text{ Hz}/127.6$, d, $J_{\text{CP}} = 3.4\text{ Hz}/127.9$, d, $J_{\text{CP}} = 3.5\text{ Hz}/130.6$, d, $J_{\text{CP}} = 4.6\text{ Hz}$ (aromat. CH), 130.6/138.1, d, $J_{\text{CP}} = 8.0\text{ Hz}$ (quart. arom. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (100) [M^{++}], 213 (17), 199 (48) [$\text{M}^{++} - \text{SCH}_3$], 137 (18), [$\text{C}_8\text{H}_9\text{S}^+$], 121 (23), 91 (30) [C_7H_7^+].

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PS}$ (246.3) Ber. C 48.77 H 6.14 S 13.02
Gef. C 49.20 H 6.02 S 13.30

[2-(Ethylthio)phenyl]methylphosphonsäure-diethylester (6b): Ausb. 605 mg (70%), farblose Flüssigkeit. — IR (rein): $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$, 2950, 1460, 1430, 1385, 1245, 1160, 1025, 960. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, 3H, CH_3 von OC_2H_5), 1.22 (t, 6H, CH_3

von SC_2H_5), 2.86 (q, 2H, SCH_2), 3.44 (d, $^2J_{\text{PH}} = 22.0\text{ Hz}$, PCH_2), 3.99 (m, 4H, OCH_2), 7.15 (m, 2H, arom. H), 7.38 (m, 2H, arom. H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3 von SC_2H_5), 16.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.9\text{ Hz}$, CH_3 von OC_2H_5), 28.9 (SCH_2), 31.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 138.9\text{ Hz}$, PCH_2), 62.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4\text{ Hz}$, OCH_2), 126.4, d, $J_{\text{CP}} = 3.1\text{ Hz}/127.3$, d, $J_{\text{CP}} = 3.1\text{ Hz}/130.7$, d, $J_{\text{CP}} = 5.3\text{ Hz}/130.8$, d, $J_{\text{CP}} = 2.3\text{ Hz}$ (aromat. CH), 132.8, d, $J_{\text{CP}} = 9.0\text{ Hz}/136.2$, d, $J_{\text{CP}} = 7.8\text{ Hz}$ (quart. arom. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 288 (20) [M^{++}], 155 (45), 99 (53), 85 (61), 83 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PS}$ (288.3) Ber. C 54.16 H 7.34 S 11.12
Gef. C 54.44 H 7.04 S 11.31

Umsetzung von Benzothiet (1) mit PCl_3 und Alkoholen 9a,b: 2.0 g (14.7 mmol) PCl_3 werden in 150 ml wasserfreiem Toluol unter Rühren in der Siedehitze innerhalb von 2 h mit einer Lösung von 0.5 g (4.1 mmol) **1** in 150 ml wasserfreiem Toluol versetzt. Man erhitzt weitere 4 h unter Rückfluß, entfernt dann Lösungsmittel und überschüssiges PCl_3 im Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand mit wenig wasserfreiem Toluol auf und gibt bei 0°C 20 ml (497 mmol) wasserfreies Methanol bzw. 20 ml (345 mmol) wasserfreies Ethanol hinzu. Nach halbstündigem Rühren werden die flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvak. entfernt. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (80 \times 3 cm) mit Essigsäure-ethylester chromatographiert.

(2-Mercaptophenyl)methylphosphonsäure-dimethylester (10a): Ausb. 360 mg (38%), farblose Flüssigkeit. — IR (rein): $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$, 1460, 1435, 1225, 1020, 960. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 22.0\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3.67 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.0\text{ Hz}$, 6H, OCH_3), 3.97 (s, 1H, SH), 7.12–7.40 (m, 4H, arom. H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.8$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 139.4\text{ Hz}$, CH_2), 52.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9\text{ Hz}$, OCH_3), 127.0, d, $J_{\text{CP}} = 3.1\text{ Hz}/127.7$, d, $J_{\text{CP}} = 3.1\text{ Hz}/131.2$, d, $J_{\text{CP}} = 5.5\text{ Hz}/132.9$, d, $J_{\text{CP}} = 2.5\text{ Hz}$ (aromat. CH), 130.7, d, $J_{\text{CP}} = 7.6\text{ Hz}/131.7$, d, $J_{\text{CP}} = 9.7\text{ Hz}$ (quart. arom. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 232 (56) [M^{++}], 231 (28) [$\text{M}^{++} - \text{H}$], 199 (26), 149 (34), 121 (30), 43 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{PS}$ (232.2) Ber. C 46.55 H 5.64 Gef. C 46.43 H 5.42

(2-Mercaptophenyl)methylphosphonsäure-diethylester (10b): Ausb. 416 mg (39%), farblose Flüssigkeit. — IR (rein): $\tilde{\nu} = 2975\text{ cm}^{-1}$, 2470, 1470, 1440, 1230, 1025, 960. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, 6H, CH_3), 3.36 (d, $^2J_{\text{PH}} = 22.0\text{ Hz}$, 2H, PCH_2), 4.01 (m, 4H, OCH_2), 4.06 (s, 1H, SH), 7.11–7.40 (m, 4H, arom. H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 16.3$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2\text{ Hz}$, CH_3), 32.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 138.8\text{ Hz}$, PCH_2), 62.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.8\text{ Hz}$, OCH_2), 126.8, d, $J_{\text{CP}} = 2.9\text{ Hz}/127.5$, d, $J_{\text{CP}} = 3.8\text{ Hz}/131.2$, d, $J_{\text{CP}} = 5.5\text{ Hz}/132.8$, d, $J_{\text{CP}} = 2.7\text{ Hz}$ (aromat. CH), 130.7, d, $J_{\text{CP}} = 7.0\text{ Hz}/132.1$, d, $J_{\text{CP}} = 9.8\text{ Hz}$ (quart. arom. C). — MS (70 eV): m/z (%) = 260 (100) [M^{++}], 232 (31), 204 (60), 198 (27), 186 (46), 171 (91), 124 (29), 123 (53), 122 (54), 121 (82), 91 (98).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{PS}$ (260.3) Ber. C 50.76 H 6.58 Gef. C 51.02 H 6.78

Umsetzung von Benzothiet (1) mit Phenylphosphinigsäure-dimethylester (11): Die Reaktionsführung erfolgt analog zur Umsetzung **1** + **4a,b** \rightarrow **6a,b**.

{[2-(Methylthio)phenyl]methyl}phenylphosphinigsäure-methylester (13): Ausb. 61%, farblose Flüssigkeit. — IR (rein): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 2950, 1590, 1465, 1440, 1230, 1185, 1125, 1040. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.26$ (s, 3H, SCH_3), 3.52/3.56 (AB-Teil von ABX-System mit $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ und $^2J_{\text{HP}} = 18.0\text{ Hz}$, 2H, PCH_2), 3.58 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.0\text{ Hz}$, 3H, OCH_3), 7.04–7.61 (m, 9H, arom. H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 17.4$ (SCH_3), 35.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 96.0\text{ Hz}$, PCH_2), 51.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.7\text{ Hz}$, OCH_3), 125.7, d, $J_{\text{CP}} = 2.6\text{ Hz}/127.6$, d, $J_{\text{CP}} = 2.6\text{ Hz}/128.5$, d, $J_{\text{CP}} = 1.5\text{ Hz}/130.9$, d, $J_{\text{CP}} = 4.6\text{ Hz}/132.3$, d, $J_{\text{CP}} = 3.0\text{ Hz}$ (einfache arom. CH), 128.3, d, $J_{\text{CP}} = 12.6\text{ Hz}/$

132.1, d, $J_{CP} = 9.7$ Hz (doppelte arom. CH), 129.9 (d, $^1J_{CP} = 126.2$ Hz, C_i, Phenyl), 131.2, d, $J_{CP} = 9.8$ Hz/138.3, d, $J_{CP} = 7.0$ Hz (übrige quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 292 (70) [M^{+}], 246 (22), 245 (100) [$M^{+} - SCH_3$], 186 (13), 185 (13), 155 (19), 91 (27).

C₁₅H₁₇O₂PS (292.4) Ber. C 61.62 H 5.86 Gef. C 61.59 H 5.65

Umsetzung von Benzothiet (1) mit den cyclischen Phenylphosphorinsäureestern **14a–d**¹⁸: Die Reaktionsbedingungen sind analog zur Umsetzung **1** + **4a,b** → **6a,b** mit Ausnahme der Temperatur, die während des Zutropfens von **1** 90 °C nicht überschreiten sollte. Unabhängig vom Verhältnis **1**:**14a–d** entstehen stets 2:1-Addukte. Um die Bildung des Dimeren **3** weitgehend zu unterdrücken, werden die Ester **14a–d** im Überschuß eingesetzt: 244 mg (2.0 mmol) **1** und ca. 4.0 mmol **14a–d** [672 mg 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphospholan (**14a**), 728 mg 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphosphoran (**14b**), 784 mg 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphosphocan (**14c**) bzw. 840 mg 2-Phenyl-1,3,2-dioxaphosphocan (**14d**)]. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **6a,b**.

8,9-Dihydro-6-phenyl-5H,15H-dibenzo[d,h][1.6.10.2]oxadithiaphosphacyclododecin-6-oxid (**17a**): Ausb. 207 mg (50%), Schmp. 158 °C (aus Diethylether/Chloroform 1:1). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ cm⁻¹, 2940, 1465, 1435, 1240, 1210, 1125, 1065, 1020, 960, 840, 795, 750, 695. – MS (70 eV): m/z (%) = 412 (12) [M^{+}], 264 (38), 231 (17), 197 (23), 165 (12), 153 (100), 149 (23), 135 (17), 122 (60), 121 (65).

C₂₂H₂₁O₂PS₂ (412.5) Ber. C 64.06 H 5.13 Gef. C 64.26 H 5.27

9,10-Dihydro-6-phenyl-5H,8H,16H-dibenzo[d,h][1.6.10.2]oxadithiaphosphacyclotridecin-6-oxid (**17b**): Ausb. 175 mg (41%), Schmp. 194 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ cm⁻¹, 2960, 2920, 1465, 1435, 1230, 1120, 1055, 1020, 960, 845, 820, 770, 750, 720, 695. – MS (70 eV): m/z (%) = 426 (15) [M^{+}], 264 (19), 197 (18), 163 (69), 153 (36), 135 (100), 134 (23), 130 (35), 129 (23), 124 (22), 123 (27), 122 (39), 121 (88), 91 (42).

C₂₃H₂₃O₂PS₂ (426.5) Ber. C 64.77 H 5.44 Gef. C 64.66 H 5.26

6-Phenyl-8,9,10,11-tetrahydro-5H,17H-dibenzo[d,h][1.6.10.2]oxadithiaphosphacyclotetradecin-6-oxid (**17c**): Ausb. 240 mg (54%), Schmp. 198 °C (aus THF). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ cm⁻¹, 2940, 1465, 1430, 1230, 1115, 1065, 1040, 1015, 970, 785, 750, 730, 720. – MS (70 eV): m/z (%) = 440 (20) [M^{+}], 264 (10), 210 (19), 197 (16), 177 (22), 153 (22), 135 (39), 122 (26), 121 (67), 77 (100).

C₂₄H₂₅O₂PS₂ (440.6) Ber. C 65.44 H 5.72 Gef. C 65.02 H 5.96

6-Phenyl-9,10,11,12-tetrahydro-5H,8H,18H-dibenzo[d,h][1.6.10.2]oxadithiaphosphacyclopentadecin-6-oxid (**17d**): Ausb. 165 mg (37%), Schmp. 171 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ cm⁻¹, 2920, 1465, 1435, 1250, 1225, 1210, 1120, 1030, 980, 750. – MS (70 eV): m/z (%) = 454 (100) [M^{+}], 385 (15), 332 (16), 265 (16), 264 (33), 231 (20), 210 (14), 191 (22), 159 (19), 141 (16), 135 (13), 124 (14), 121 (14), 77 (18).

C₂₅H₂₇O₂PS₂ (454.6) Ber. C 66.05 H 5.99 Gef. C 65.94 H 6.23

Umsetzung von Benzothiet (1) mit 1,5-Dihydro-3-phenyl-2,4,3-benzodioxaphosphocin (**14e**): Eine Lösung von 600 mg (2.5 mmol) frisch destilliertem Ester **14e**¹⁹ und 200 mg (1.6 mmol) **1** in 50 ml wasserfreiem Toluol wird 3.5 h zum Sieden erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden im Wasserstrahlvak. entfernt, und der Rückstand wird mit 5 ml Essigsäure-ethylester aufgenommen. Beim Abkühlen fällt das Produkt in farblosen, analysenreinen Kristallen aus.

5,7,8,14-Tetrahydro-7-phenyldibenzo[d,h][1.6.2]oxathiaphosphocin-7-oxid (**18e**): Ausb. 527 mg (90%), Schmp. 65 °C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3055$ cm⁻¹, 1470, 1440, 1230, 1125, 1000, 840, 760. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.40$ (m, 2H, 8-H), 3.72

(m, 2H, 14-H), 4.66 (m, 1H, 5-H), 4.93 (m, 1H, 5-H), 6.85–7.53 (m, 13H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 35.4$ (d, $^1J_{CP} = 94.8$ Hz, C-8), 37.1 (C-14), 63.5 (d, $^2J_{CP} = 5.8$ Hz, C-5), 129.6 (d, $^1J_{CP} = 125.0$ Hz, C_i, Phenyl), 132.9, d, $J_{CP} \approx 2$ Hz/135.2, d, $J_{CP} \approx 2$ Hz (C-8a,14a), 134.2, d, $^3J_{CP} = 6.7$ Hz/135.3, d, $^3J_{CP} = 5.6$ Hz (C-4a,12a), 132.6 (d, $^3J_{CP} = 9.0$ Hz, C-9), 127.0/127.2/127.2, d, $J_{CP} \approx 2$ Hz/128.1/129.1/130.0/130.6, d, $J_{CP} = 3.7$ Hz/132.1 (C-1,2,3,4,10, 11,12, C_p, Phenyl), 131.6 (d, $^2J_{CP} = 9.8$ Hz, C_o, Phenyl), 128.0 (d, $^3J_{CP} = 14.0$ Hz, C_m, Phenyl). – MS (70 eV): m/z (%) = 366 (39) [M^{+}], 247 (29), 246 (100), 231 (36), 135 (89), 122 (14), 120 (23).

C₂₁H₁₉O₂PS (366.4) Ber. C 68.84 H 5.23 Gef. C 68.75 H 5.02

Umsetzung von Benzothiet (1) mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaphospholan (**14f**): Eine Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) frisch destilliertem Ester **14f**¹⁸ und 220 mg (1.8 mmol) **1** in 50 ml Toluol wird 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer wird der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselsäule 80 × 2 cm, Toluol/Essigsäure-ethylester 5:2). Man isoliert 220 mg (33%) [(2-Mercaptophenyl)methyl]phenylphosphinsäure-(2-hydroxy-1,1,2-trimethylpropyl)ester (**20**) als farbloses Öl: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 3600$ cm⁻¹, 3400, 2980, 1465, 1440, 1390, 1380, 1210, 1160, 1130, 1110, 1010, 990, 960, 930, 880, 830. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.00$ (s, 6H, CH₃), 1.20 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 3H, CH₃), 3.33 (dd, $^2J_{HH} = 14.2$, $^2J_{HP} = 16.0$ Hz, 1H, PCH₂), 3.61 (dd, $^2J_{HH} = 14.2$, $^2J_{HP} = 16.4$ Hz, 1H, PCH₂), 3.97 (s, 1H, SH), 4.21 (s, 1H, OH), 7.08, m, 2H/7.13, m, 1H/7.35, m, 1H/7.43, m, 2H/7.51, m, 1H/7.74, m, 2H, (aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.6$ (d, $^3J_{CP} = 2.0$ Hz, CH₃), 24.5 (s, CH₃), 25.1 (s, CH₃), 25.7 (d, $^3J_{CP} = 5.3$ Hz, CH₃), 38.0 (d, $^1J_{CP} = 98.4$ Hz, PCH₂), 74.3 (d, $^2J_{PC} = 2.2$ Hz, P–O–C), 92.9 (d, $^3J_{CP} = 10.0$ Hz, C–OH), 131.2 (d, $^1J_{CP} = 126.0$ Hz, C_i, Phenyl), 131.2 (d, $^2J_{CP} = 10.0$ Hz, C_o, Phenyl), 128.2 (d, $^3J_{CP} = 13.5$ Hz, C_m, Phenyl), 127.3, d, $J_{CP} = 3.4$ Hz/131.3, d, $J_{CP} = 10.0$ Hz/126.4, d, $J_{CP} = 2.4$ Hz/132.2/132.3, d, $J_{CP} = 2.1$ Hz (übrige arom. CH), 130.5, d, $J_{CP} = 5.8$ Hz/131.6, d, $J_{CP} = 9.5$ Hz (übrige quart. arom. C). – MS (70 eV): m/z (%) = 349 (2) [$M^{+} - CH_3$], 306 (4) [$M^{+} - C_3H_6O$], 264 (82) [$M^{+} - C_6H_{12}O$], 247 (20), 124 (39), 123 (17), 84 (100) [$C_6H_{12}^+$].

C₁₉H₂₅O₃PS (364.4) Ber. C 62.63 H 6.92 Gef. C 62.51 H 6.95

CAS-Registry-Nummern

1: 63559-01-3 / **3**: 263-06-9 / **4a**: 121-45-9 / **4b**: 122-52-1 / **6a**: 122278-83-5 / **6b**: 122297-28-3 / **10a**: 122278-84-6 / **10b**: 122278-85-7 / **11**: 2946-61-4 / **13**: 122278-86-8 / **14a**: 1006-83-3 / **14b**: 7526-32-1 / **14c**: 7526-37-6 / **14d**: 122278-91-5 / **14e**: 69813-55-4 / **14f**: 14812-63-6 / **17a**: 122278-87-9 / **17b**: 122278-88-0 / **17c**: 122278-89-1 / **17d**: 122297-29-4 / **18e**: 122278-90-4 / **20**: 128923-77-3 / PC1₃: 7719-12-2

¹⁾ E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem.* **88** (1976) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 117.

²⁾ E. Voigt, H. Meier, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2242.

³⁾ W. J. M. van Tilborg, R. Plomb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 130.

⁴⁾ W. J. M. van Tilborg, R. Plomb, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96** (1977) 282.

⁵⁾ Y.-L. Mao, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Sci. USA* **77** (1980) 1732 [*Chem. Abstr.* **93** (1980) 167319t].

⁶⁾ R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 343.

⁷⁾ K. Kanakarajan, H. Meier, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 881.

⁸⁾ K. Kanakarajan, H. Meier, *Angew. Chem.* **96** (1984) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 244.

⁹⁾ D. Jacob, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.* **23** (1986) 1085.

¹⁰⁾ D. Jacob, H.-P. Niedermann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5703.

¹¹⁾ H. Meier, H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1046.

- ¹²⁾ H.-P. Niedermann, H.-L. Eckes, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 155.
- ¹³⁾ H. Meier, M. Schmidt, H.-L. Eckes, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1545.
- ¹⁴⁾ M. Schmidt, H. Meier, H.-P. Niedermann, R. Mengel, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1143.
- ¹⁵⁾ B. A. Arbuzov, *Pure Appl. Chem.* **9** (1964) 307.
- ¹⁶⁾ Vgl. auch die Umsetzung von Trialkylphosphiten mit Acrolein: G. Kamai, V. A. Kukhtin, *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **112** (1957) 868 [*Chem. Abstr.* **51** (1957) 13742f].
- ¹⁷⁾ Bei den Kopplungskonstanten ist stets nur der Betrag angegeben.
- ¹⁸⁾ Zur Herstellung von **14a–d, f** vgl. T. Mukaiyama, T. Fujisawa, Y. Tamura, Y. Yokota, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2572.
- ¹⁹⁾ Herstellung von **14e**: J. P. Dutasta, A. Grand, A. C. Guimaraes, J. B. Robert, *Tetrahedron* **35** (1979) 197.

[211/90]