

Preliminary communication

o-PHOSPHINOPHENOLE DURCH 1,3-CARBANIONISCHE UMLAGERUNGEN *o*-METALLIERTER AROXYPHOSPHINE

J. HEINICKE, E. NIETZSCHMANN und A. TZSCHACH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, 4020 Halle (D.D.R.)

(Eingegangen den 5. Mai 1986)

Summary

Phosphinous acid *o*-bromoaryl esters or phosphorous acid *o*-haloaryl ester di-amides react with sodium under mild conditions to give the corresponding sodium aryls which undergo rapid 1,3-carbanionic rearrangements to give *o*-phosphinophenolates. These may be worked up to the free phenoles or silylated by treatment with Me₃SiCl.

o-Hydroxyarylphosphine stellen komplexchemisch interessante Alternativliganden mit einem "harten" und einem "weichen" Donoratom dar und können auch als Chelatliganden fungieren [1-4]. Die PH-funktionellen Derivate eignen sich darüber hinaus als Synthone für die Darstellung von Phosphorheterocyclen [5-7]. Die Synthese der *o*-Hydroxyarylphosphine gelingt durch Etherspaltung entsprechender Alkoxyarylphosphine [2-4], durch Substitution von *o*-LiC₆H₄OLi mit Chlorphosphinen [5,8,9] oder die von uns kürzlich vorgestellte 1,3-carbanionische Umlagerung *o*-metallierter Aroxyphosphine [10], über deren weitere Untersuchung wir hier berichten.

Im Gegensatz zu Phosphor(V)verbindungen [z.B. 11,12] lassen sich Aroxyphosphor(III)derivate aufgrund der leichten P-O-Bindungsspaltung nicht mit Lithiumalkylen *ortho*-metallisieren. Die Metallierung gelingt jedoch unter geeigneten Bedingungen durch direkte Umsetzung der *o*-Chloraroxyphosphine mit Natrium bzw. der *o*-Bromaroxyphosphine **1** mit Lithium (vgl. [10]) oder mit Natrium. Die entsprechend Gl. 1a resultierenden *o*-Natriumaroxyphosphine gehen eine sehr rasche intramolekulare 1,3-carbanionische Umlagerung zu den Natriumsalzen der *o*-Hy-

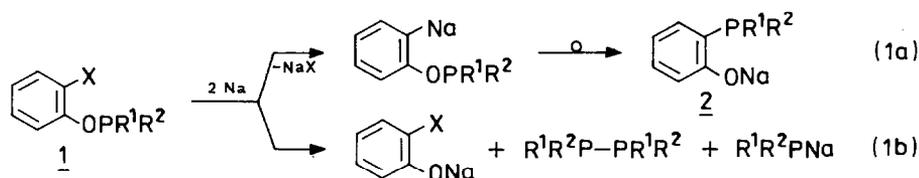
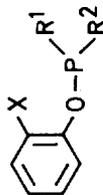


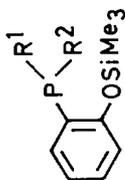
TABELLE 1

EINZELDATEN DER *o*-HALOGENPHENOXYPHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN (vgl. [13])1 a - h

Verb.	X	R ¹	R ²	Ansatz- grösse	Kp. (°C/Pa)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	P gef. (%) (ber.)	δ(³¹ P) (ppm)	δ(¹ H) (ppm)
1a ^a	Cl	NMe ₂	NMe ₂	620 mMol	95-100/1	75	C ₁₄ H ₃₀ ClN ₂ O ₃ P (330.75)	9.28 (9.36)	+135.1 +125.7	-
1b ^a	Cl	Morph	Morph	88 mMol	145-150/1	59	C ₈ H ₁₀ BrOP (233.05)	13.41 (13.29)	+132.12	Me 1.44 (d, J 6 Hz)
1c ^b	Br	Me	Me	35 mMol	80- 85/6	64	C ₁₀ H ₁₄ BrOP (261.11)	12.30 (11.86)	+147.76	-
1d	Br	Et	Et	68 mMol	80- 83/1	78	C ₁₂ H ₁₈ BrOP (289.16)	10.62 (10.71)	+151.3	-
1e ^b	Br	i-Pr	i-Pr	164 mMol	80- 84/1	66	C ₁₁ H ₁₆ BrOP (275.13)	11.05 (11.26)	+141.9	Me 1.25 (d, J 6.5 Hz)
1f	Br	Me	t-Bu	28 mMol	78- 83/1	89	C ₁₈ H ₁₄ BrOP (357.19)	8.83 (8.67)	+113.3	CMe ₃ 1.06 (d, J 12.5 Hz)
1g	Br	Ph	Ph	96 mMol	178-182/1	89	C ₁₈ H ₁₄ ClOP (312.74)	9.76 (9.90)	+114.0	-
1h	Cl	Ph	Ph	27 mMol	162-167/1	92				

^a *o*-ClC₆H₄OPCl₂ wird mit 4 Äquivalenten des Amins HR umgesetzt. ^b Für die Synthese von 1c wird Me₂PNMe₂, für 1e i-Pr₂PNMe₂ mit *o*-Bromphenol bis Ende der Gasentwicklung erhitzt, dann destilliert.

TABELLE 2

EINZELDATEN DER *o*-TRIMETHYLSILOXYPHENYLPHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN

Verb.	R ¹	R ²	Ansatzgrösse (Reakt. temp.)	Kp. (°C/Pa)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	P (gef. ber. X(%))	δ(³¹ P) (ppm)	δ(¹ H) (ppm)
2a	NMe ₂	NMe ₂	100 mMol/35°C (Diox Et ₂ O) 600 mMol/100°C (Diox)	85–87/1	62	C ₁₃ H ₂₅ N ₂ O ₃ PSi (284.42)	10.97 (10.89)	97.1	
2b	Morph	Morph	30 mMol/101°C (Diox)	135–140/1	60	C ₁₇ H ₂₉ N ₃ O ₃ PSi (368.49)	8.62 (8.41)	91.5	
2c	Me	Me	21 mMol/35°C (Diox/Et ₂ O)	48–50/1	26	C ₁₁ H ₁₉ O ₃ PSi (226.33)	13.93 (13.68)	–54.32	SiMe ₃ 0.23 Me 1.15 (d, J 4.37 Hz)
2d	Et	Et	26,5 mMol/35°C (Diox/Et ₂ O)	70–73/1	48	C ₁₃ H ₂₃ O ₃ PSi (254.39)	12.25 (12.18)	–25.25	SiMe ₃ 0.34; Me 1.04 (J(PH) 14.4, ³ J(HH) 7.4 Hz); CH ₂ 1.73 (³ J(HH) 7.5 Hz) vgl. [10]
2e	i-Pr	i-Pr	34 mMol/35°C (Diox/Et ₂ O)	80–83/1	73	C ₁₅ H ₂₇ O ₃ PSi (282.44)	11.20 (10.97)	–2.2	
2f	Me	t-Bu	23 mMol/35°C (Diox/Et ₂ O)	73–75/1	59	C ₁₄ H ₂₅ O ₃ PSi (268.41)	11.42 (11.54)	–27.3	SiMe ₃ 0.30 Me 1.19 (d, J 5 Hz) CMe ₃ 0.97 (d, J 12 Hz)

droxyarylphosphine ein. Diese werden mit Trimethylchlorsilan in die *O*-Silylderivate **2a–f** überführt. Deprotonierung des Lösungsmittels Dioxan wird wegen der hohen Umlagerungsgeschwindigkeit nicht beobachtet.

Bei leicht reduzierbaren Aroxyphosphinen konkurriert die der Umlagerung vorausgehende Metallierung mit Redoxreaktionen nach Gl. 1b, die zu Diphosphanen und/oder Alkaliphosphiden führen. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Metallierung und Reduktion und damit die Produktzusammensetzung hängt in erster Linie von der Natur der PR_2 -Gruppierung, aber auch von Metall, Halogen und Reaktionstemperatur ab. Für die hier beschriebenen Umsetzungen mit Natrium wurden die *o*-Bromaroxyphosphane **1a–e** (Tab. 1) eingesetzt, die durch Reaktion von *o*-Bromphenol mit dem entsprechenden Aminophosphan bzw. Chlorphosphan/ Et_3N erhältlich sind (vgl. [13]).

Variation der Reaktionstemperatur zeigt, dass die Geschwindigkeit der Reduktion bei Temperaturerhöhung schneller zunimmt als die der Metallierung. Um den Anteil an Redoxprodukten möglichst niedrig zu halten und andererseits die Reaktionszeiten nicht zu sehr auszudehnen, ist ein Arbeiten bei 30–40°C günstig. Zur Temperaturkontrolle kann man dem wegen des guten Lösungsvermögens für die Natriumphenolate **2** als Lösungsmittel besonders geeigneten Dioxan etwas Ether zumischen bzw. die zuzutropfenden Bromaroxyphosphine in Ether lösen.

Der Einfluss der Substituenten R auf das Verhältnis von Metallierungs-Umlagerungs-Produkten **2** zu Reduktionsprodukten ist in hohem Masse sterisch bedingt. Der störende Angriff des Metalls am Phosphoratom (Reduktionszentrum) wird im Falle sperriger P-Substituenten stärker behindert als eine Reaktion an dem weiter entfernten Metallierungsort C(2). Die signifikante Erhöhung der Ausbeuten an *o*-Hydroxyarylphosphanen mit zunehmender Grösse der P-Alkylgruppen $Ph_2P \ll Me_2P \ll Et_2P < t-BuMeP \approx (i-Pr)_2P \leq (Me_2N)_2P$ (vgl. Tab. 2) befindet sich damit im Einklang.

Die wenig reduktionsempfindlichen Phosphorigsäurebis(amid)ester (**1a**, **1b**) reagieren, auch im Falle der *o*-Chlorderivate, praktisch nur im Sinne von Gl. 1a. Diphenylphosphinigsäureester (**1g** und **1h**) liefern dagegen bei Raumtemperatur gelbe Suspensionen von Ph_2PNa und *o*- XC_6H_4ONa , die im Falle X = Br bei höheren Temperaturen zu Tetraphenyldiphosphan abreagieren.

Experimentelles

Arbeitsweise zur Darstellung der *o*-Bromaroxyphosphine vgl. [13], Daten vgl. Tab. 1.

Darstellung von 2a–f. Die berechnete Menge (plus 0.2 g Überschuss) Natrium wird in Dioxan (ca. 1 ml/mmol) suspendiert. Dann tropft man das entsprechende *o*-Halogenaroxyphosphin **1** entweder direkt (101°C) oder nach Kühlung auf ca. 40°C und mit dem gleichen Volumen Ether verdünnt zu. Das Anspringen der Reaktion ist an der Dunkelblaufärbung und Wärmeentwicklung zu erkennen. Man lässt ausreagieren (30 min Rückfluss bzw. Rühren bei 20°C über Nacht), fügt in 10%igem Überschuss Me_3SiCl zu, filtriert, wäscht mehrfach mit Ether und destilliert. Einzeldaten siehe Tab. 2.

Literatur

- 1 W.S. Knowles, M.J. Sabacky und B.D. Vineyard, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 10.
- 2 H.D. Empsall, B.L. Shaw, und B.L. Turtle, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1500 und zit. Lit.

- 3 T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2967.
- 4 R. Schmutzler, D. Schomburg, R. Bartsch und O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1177.
- 5 J. Heinicke und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 20 (1980) 342.
- 6 J. Heinicke und A. Tzschach, *Phosphorus and Sulfur*, 25 (1986) 345.
- 7 E. Nietzschmann, C. Mügge und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 523 (1985) 21.
- 8 A. Tzschach und E. Nietzschmann, *Z. Chem.*, 20 (1980) 341.
- 9 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Prakt. Chem.*, 325 (1983) 232.
- 10 J. Heinicke, E. Nietzschmann und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 1.
- 11 R.C. Cambie und B.D. Palmer, *Aust. J. Chem.*, 35 (1982) 827.
- 12 J. Heinicke und I. Böhle und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, in Druck.
- 13 J. Heinicke, E. Nietzschmann und A. Tzschach, *J. Prakt. Chem.*, 325 (1983) 511.