

1-PHENYL-PHOSPHOL

Gottfried Märkl und Ruthard Potthast

Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 11 December 1967)

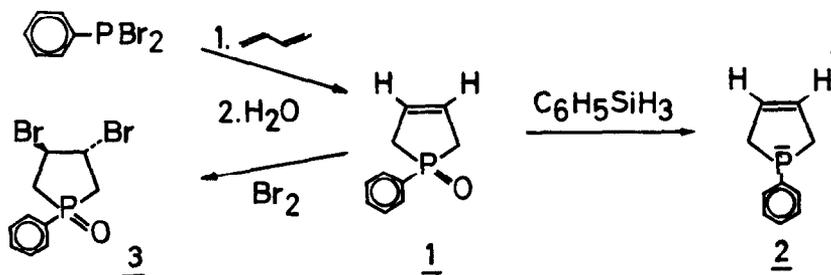
Eine Beurteilung der Aromatizität der Phosphole auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften ist problematisch, da die chemische Reaktivität der bislang bekannten Vertreter [1] ausschließlich von deren Phosphincharakter bestimmt wird.

Die NMR-Daten des 1-Phenyl-2.5-dimethyl-phosphols 10 ($\tau_{H_{3,4}} = 3.61$; $^3J_{P-H} = 12.5$ Hz) [1] verweisen indes auf ein delokalisiertes 6π -Elektronensystem, so daß eine Kenntnis insbes. der spektralen Daten des unsubstituierten 1-Phenylphosphols 7 wünschenswert erschien.

Die Untersuchungen von L.D. Quin und J.G. Bryson [2] zum 1-Methylphosphol sind Anlass, unsere Ergebnisse mitzuteilen.

Versuche zur basenkatalysierten Cycloaddition von Diazetylen an Phenylphosphin [1] zu 7 blieben bislang erfolglos. Wir prüften daher die Synthese von 7 über das 1-Phenyl-1-oxo-phospholen-3 (1). Die 1.4-Cycloaddition von Butadien mit Phenylphosphindibromid liefert erwartungsgemäß [3] ohne Doppelbindungsisomerisierung 1, Fp = 83-85°C [4], Ausb. 88%, 1H -NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): Dublett bei 7.26 τ (4H); $^2J_{P-H}$ 11 Hz; Dublett bei 3.98 τ (2H); $^3J_{P-H}$ 29.5 Hz; Bandenkomplex bei 2.05-2.68 τ (5H).

Phenylsilan [5] reduziert 1 bei Raumtemperatur glatt zum freien Phosphin 2 [1H -NMR ($CDCl_3$): Bandenkomplexe bei 7.2-8.2 τ (4H) und bei 2.6-3.2 τ (5H),



Dublett bei $4.5 \tau(2H)$; $^3J_{P-H}$ 8 Hz], das als Benzyl-phosphoniumbromid 2a, Fp = $233-234^\circ C$ charakterisiert wurde, ^1H-NMR ($CDCl_3$): Benzyl- CH_2 , Dublett bei 5.18τ , $^2J_{P-H}$ 16 Hz; Phospholen- CH_2 , AB-Teil eines ABX-Spektrums ($X = ^{31}P$), 8 Linien zentriert bei 6.28τ ; Dublett bei $4.1 \tau(2H)$; $^3J_{P-H} = 8$ Hz; Bandenkomplex bei $1.55-2.88 \tau(10 H)$.

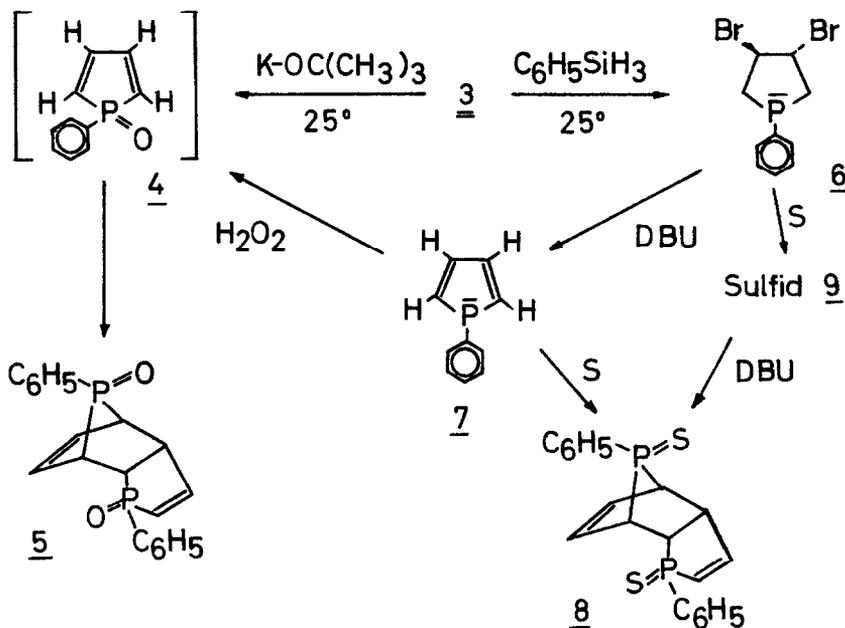
In Chloroform addiert 1 glatt Brom zum 1-Phenyl-1-oxo-3.4-dibrom-phospholan 3, farblose Kristalle, Fp = $104-106^\circ C$, Ausb. 86%.

Bei der mit Kalium-tert. Butylat in Dimethylformamid bei Raumtemperatur möglichen Dehydrobromierung von 3 wird nicht das erwartete 1-Phenyl-1-oxo-phosphol 4, sondern (im Gegensatz zu früheren Beobachtungen [6]) unmittelbar dessen Diels-Alder Addukt 5 erhalten, Fp = $234-237^\circ C$, Ausb. 66%, Mol. Gew. (osmotrisch in Benzol) 358, theor. Wert 352.3; ^1H-NMR (in CF_3COOH , TMS als ext. Standard): Bandenkomplexe bei $5.5-7.0 \tau(2H)$; $3.8-4.7 \tau(2H)$; $2.6-3.6 \tau(5H)$.

Während D.A. Usher und F.H. Westheimer [7] 1-Äthoxy-1-oxo-phosphol in einem großen Cyclopentadien-Überschuss als Diels-Alder Addukt abfangen konnten, waren ähnliche Versuche mit 4 bislang erfolglos. Eine Parallele findet sich im Thiophendioxid [8], auch hier läuft die Dimerisierung allen Konkurrenzreaktionen den Rang ab.

3 läßt sich durch Phenylsilan bei Raumtemperatur überraschend glatt (ohne polymerisierende Quartärsalzbildung) zum Phosphin 6 reduzieren, das als Benzyl-phosphoniumbromid 6a, Fp = $156-157^\circ C$, identisch mit dem Bromaddukt von 2a, Ausb. 88%, charakterisiert wurde.

Die Dehydrobromierung von 6 mit Kalium-tert. Butylat in Dimethylformamid führt auch unter energischen Bedingungen ($60-70^\circ C$) zu einem nicht halogenfreien



Reaktionsgemisch, in dem 7 nicht nachgewiesen werden konnte.

Mit tert. Butyllithium bildet sich über einen vorangehenden Halogen-Metall-Austausch ausschließlich das 1-Phenyl-phospholen-3 2 zurück.

Erst das von H. Oediger [9] eingeführte 1.5-Diaza-bicyclo-(5.4.0)-undecen-5 (DBU) dehydrobromiert 6 in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur glatt zum 1-Phenyl-phosphol 7, Kp = 64-65°C/0.4 Torr, farbloses, charakteristisch riechendes Öl, das bei tiefer Temperatur kristallin erstarrt, Ausb. 47%.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) sind die Signale der Phospholring-Protonen als A_2B_2 -Teil eines $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Spektrums ($\text{X} = ^{31}\text{P}$) zentriert bei ungefähr 3.0 τ ($\text{H}_{2,5}$) und bei 3.53 τ ($\text{H}_{3,4}$); dem B-Teil sind die Phenylprotonen (5H) überlagert (Abb. 1).

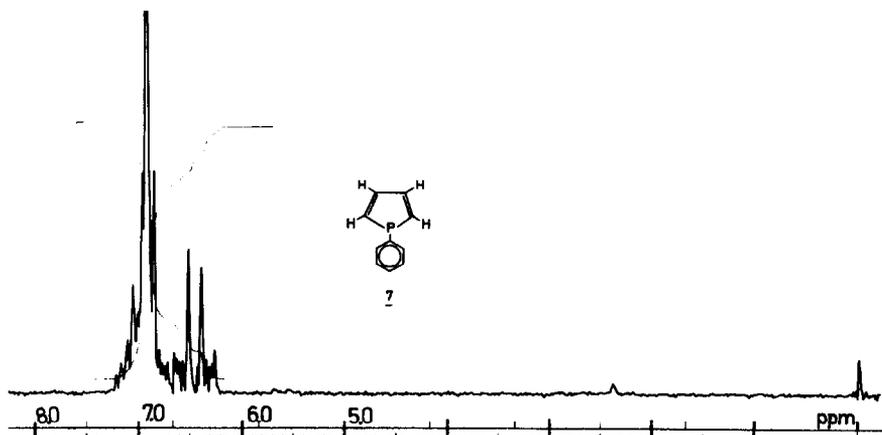


ABBILDUNG 1

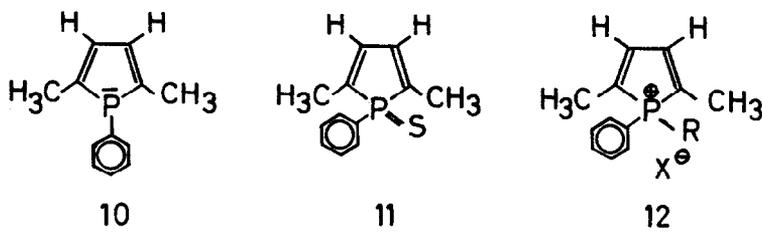
Die Protonen des N-Phenylpyrrols zeigen als A_2X_2 -Spektrum zwei Triplets bei 3.68 τ ($\text{H}_{3,4}$) und bei 3.0 τ ($\text{H}_{2,5}$). Diese Daten bestätigen die bereits am 1-Phenyl-2.5-dimethyl-phosphol 10 diskutierte Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Phosphor in eine cyclische Konjugation.

Eine NMR-Kontrolle (über 14 Tage) zeigt, daß das Phosphol 7, im Gegensatz zum Phospholoxid 4 bei Raumtemperatur nicht dimerisiert.

Die energische Bedingungen fordernde Oxydation von 7 (24-stdg. Einwirkung von H_2O_2 in Aceton) führt direkt zum Dimeren 5. Bei der erst nach längerer Reaktionszeit in siedendem Benzol vollständigen Umsetzung mit Schwefel bildet sich unmittelbar das dimere Sulfid 8, Fp = 183-184°C, Ausb. 62%, Mol. Gew. (osmotrisch in Benzol) 393.0, theor. Wert 384.4; 8 wird auch aus dem Sulfid 9, Fp = 105-106°C bei dessen Dehydrobromierung mit DBU in Benzol erhalten, Ausb. 78%.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-phosphol 10 ist wie 7 monomer. Wahrscheinlich aus sterischen Gründen dimerisiert aber auch dessen Sulfid 11, Fp = 81-82°C, Ausb. 80%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Dubletts bei 8.11 τ (6H); $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ 13 Hz und bei 3.46 τ (2H); $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ 40 Hz; Bandenkomplex bei 2.0-2.74 τ (5H) ebensowenig wie die Phosphonium-

salze 12, z.B. R = -CH₂C₆H₅, X = Br⁻, Fp = 233-235°C, Ausb. 91%; ¹H-NMR (CDCl₃): Dubletts für -CH₃ bei 7.69τ; ³J_{P-H} 13 Hz und für Benzyl-CH₂ bei 4.79τ; ²J_{P-H} 15 Hz; H_{3,4}: ein Signal des zu erwartenden Dubletts liegt bei 3.38τ (1H), das zweite Signal liegt im Bandenkomplex der aromatischen Protonen bei 2.16-2.87τ (11 H).



Erst der in der außerordentlichen Dien- und Dienophil-Reaktivität zutage tretende olefinische Charakter des 1-Phenyl-phospholoxids 4 und des 1-Phenyl-phospholsulfids läßt die Resonanzstabilisierung des 1-Phenyl-phosphols 7 deutlich werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl u.R.Pottast, *Angew.Chem.* 79, 58 (1967), daselbst weitere Literatur.
 [2] L.D.Quin u.J.G.Bryson, *J.Amer.chem.Soc.* 89, 5984 (1967).
 [3] K.Hunger, U.Hasserodt u.F.Korte, *Tetrahedron* 20, 1593 (1964).
 [4] Das von W.B.Mc Cormack, US-Patent 2 663 737, *Chem.Abstr.* 49, 7601 (1955) beschriebene 1-Phenyl-1-oxo-phospholen-3 ist nach [3] das 1-Phenyl-1-oxo-phospholen-2.
 [5] H.Fritzsche, U.Hasserodt u.F.Korte, *Chem.Ber.* 97, 1988 (1964).
 [6] Siehe E.Howard jr.u.R.E.Donadio, *Abstr.Papers, Amer.chem.Soc.* 1959, 100-P; *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963, Band XII, 1 S.165.
 [7] D.A.Usher u.F.H.Westheimer, *J.Amer.chem.Soc.* 86, 4732 (1964).
 [8] W.J.Bailey u.E.W.Cummins, *J.Amer.chem.Soc.* 76, 1936 (1954).
 [9] H.Oediger u.F.Möller, *Angew.Chem.* 79, 53 (1967); siehe auch H.Oediger, H.J.Kabbe, F.Möller u.K.Eiter, *Chem.Ber.* 99, 2012 (1966); den Farbenfabriken Bayer-Leverkusen sei für die Überlassung von DBU und DBN herzlich gedankt.