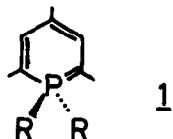


1-ALKYL (1-ARYL)-1-ALKOXY-PHOSPHABENZOLE

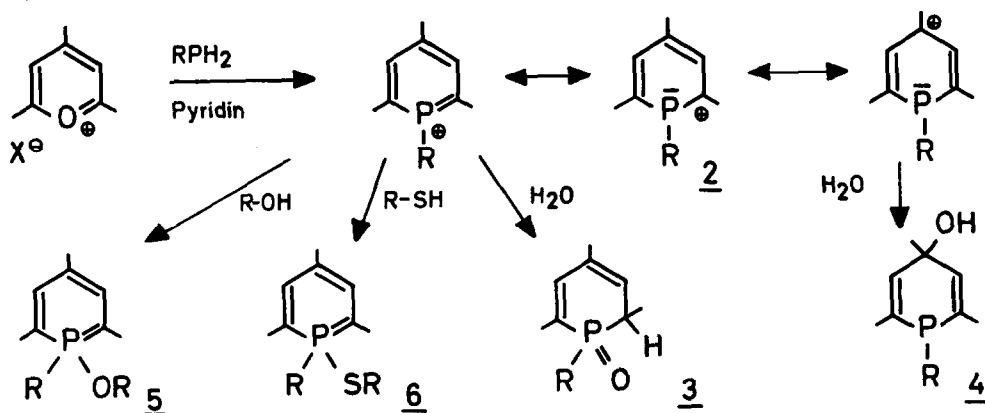
Gottfried Märkl, Andreas Merz und Hilmar Rausch
 Institut für Organische Chemie der
 Universität Würzburg

CNDO/2-Rechnungen von A. Schweig [1] für 1,1-disubstituierte Phosphabenzole 1 [2] zeigen, daß ein erheblicher Beitrag zur Ringkonjugation neben den d-Atomorbitalen vom p_z -Orbital des Phosphors stammt, umgekehrt enthalten die P-C- σ -Bindungen d-Anteile. Hiernach wären die Systeme 1 - im Gegensatz zu den an den Phosphazenen entwickelten Bindungsvorstellungen [3,4] - modifizierte Hückel-Aromaten [5,6]: die Annahme, daß der 5-bindige Phosphor der Koordinationszahl 4 als Konjugationssperre wirkt, wäre für diese Heterocyclen in Frage gestellt.



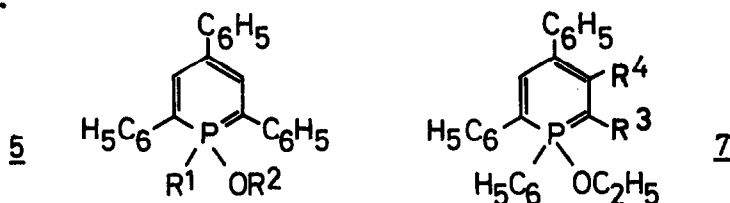
Weitere Untersuchungen zum Verständnis der Bindungsvorstellungen sind nötig, einfache Synthesen 1,1-disubstituierter Phosphabenzole wünschenswert. Wir berichten über einen Zugang zu 1 direkt aus nicht phosphorhaltigen Vorstufen.

Arbeiten von Ch.C. Price [7] und eigene Ergebnisse [8] führen zu der Annahme, daß bei der Umsetzung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluoroborat mit Phenylphosphin intermediär das Phosphabenzolkation 2 entsteht, das dann als ambidentes Elektrophil mit dem Reaktionswasser in 1- bzw. 4-Stellung zu 3 bzw. 4 abreagiert:



Wir konnten zeigen, daß bei der Umsetzung von Pyryliumsalzen mit primären Phosphinen in Pyridin Alkohole, Thioalkohole und Phenole erfolgreich mit dem Wasser um das Phosphabenzolkation 2 konkurrieren unter Bildung der 1-R-1-Alkoxy- bzw. 1-Alkylmercapto-phosphabenzole 5 bzw. 6 (R = Alkyl, Aryl), (Methode A).

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die dargestellten 1.1-disubstituierten Phosphabenzole.



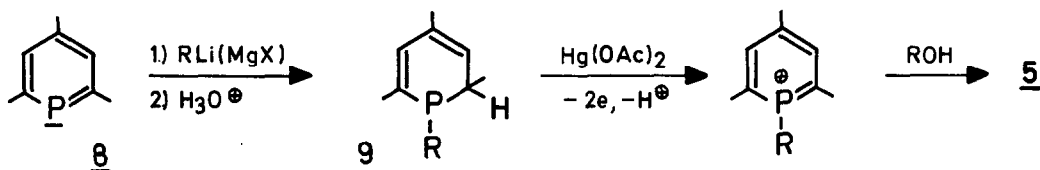
Phosphabenzol	Ausbeute [% d.Th.] Methode			Schmp. [°C]	UV-Spektrum λ_{\max} [ϵ]	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 [TMS als Standard]
	A	B	C			
<u>5a</u> $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	12	36	60	136-137	426(11400) 314(14050) 272(14400)	$-\text{OCH}_3$: 6.71 τ , 3 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 13 Hz; arom.H: 2.22-3.20 τ , 20 H, (M); $\text{H}_{3,5}$: 2.19 τ , (D), $J_{\text{P-H}}$ 30 Hz
<u>5b</u> $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	5	24	88	186-187	419(11500) 310(14000) 274(16000)	--
<u>5c</u> $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	14	30	-	133	426(18700) 317(19720) 273(17640) 251(22800)	$-\text{OCH}_3$: 6.53 τ , 3 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 13 Hz; $-\text{CH}_2-$: 6.20 τ , 2 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 20 Hz; arom.H: 2.08-3.87 τ , 20 H, (M); $\text{H}_{3,5}$: 2.29 τ , 2 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 30 Hz;
<u>5d</u> $\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	5	17	-	118-119	427(15340) 318(16640) 274(16320) 231(20600)	$-\text{CH}_2-$: 6.11 τ , 2 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 20 Hz; $-\text{OCH}_2-$: 5.39 τ , 2 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 8 Hz; arom.H: 2.21-4.00 τ , (M), 25 H; $\text{H}_{3,5}$: 2.21 τ , 2 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 31 Hz;
<u>7a</u> $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ $\text{R}^4 = \text{H}$	31	-	-	70-71	409(8000) 317(13600) 264(10250)	R^3-CH_3 : 8.00 τ , 3 H, (D), $J_{\text{P-H}}$ 13 Hz; $-\text{OCH}_2-$: 6.37 τ , 2 H, (Q), $J_{\text{P-H}}$ 9 Hz, $J_{\text{H-H}}$ 7 Hz; $-\text{CH}_3$: 8.72 τ , 3 H, (T), $J_{\text{H-H}}$ 7 Hz; arom.H, $\text{H}_{3,5}$: 1.76-3.10 τ , 17 H, (M);
<u>7b</u> $\text{R}^3, \text{R}^4 = -(\text{CH}_2)_4-$	4	12	-	142-143	402(1200) 309(9000) 264(11400)	$-\text{CH}_3$: 8.68 τ , 3 H, (T), $J_{\text{H-H}}$ 7 Hz; $-(\text{CH}_2)_4-$: 7.5-8.0 τ , 8 H, (M); $-\text{OCH}_2$: 6.31 τ , 2 H, (2 Q), $J_{\text{P-H}}$ 9 Hz, $J_{\text{H-H}}$ 7 Hz; arom.H: 1.91-3.5 τ , 16 H, (M);

Es wurden weiter dargestellt: 5e ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$), Schmp. 126-127°; 5f ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), Schmp. 154-155°; 5g ($\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$), Schmp. 144-145°; 6 ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$), Schmp. 82-84°, UV-Spektrum: λ_{\max} 436 nm,

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃: 8.75 τ, 3 H, (T), J_{P-H} 7 Hz; -S-CH₂-: 7.26 τ, 2 H, (2 Q), J_{P-H} 11 Hz; J_{H-H} 7 Hz; arom.H: 1.99-3.0 τ, 20 H, (M); H_{3,5}: 2.11 τ, 2 H, (D), J_{P-H} 32 Hz.

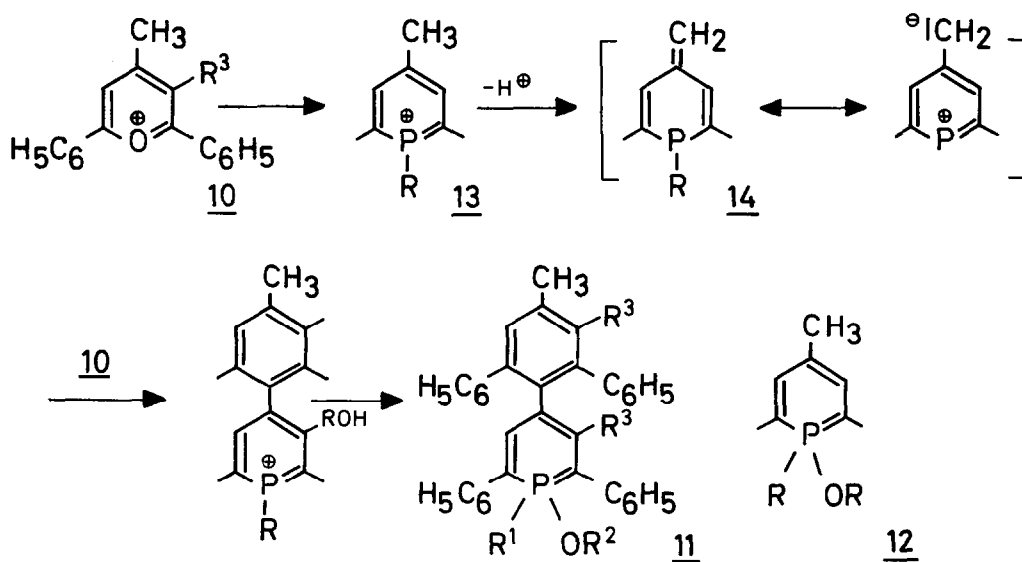
Die Ausbeuten an 5 lassen sich verbessern, wenn an Stelle der primären Phosphine die hieraus bequem zugänglichen Bis-(hydroxymethyl-)phosphine RP(CH₂OH)₂ eingesetzt werden (Methode B).

Unabhängig hiervon sind die 1,1-disubstituierten Phosphabenzole 5 auch aus 8 zugänglich. Die hieraus mit R-Li bzw. R-MgX und anschließende Hydrolyse leicht darstellbaren 1,2-Dihydrophosphabenzole 9 [9] lassen sich - analog den von K. Dimroth beschriebenen 1,1-Dialkoxyphosphabenzolen [10] - durch Umsetzung mit Hg(OAc)₂ als Oxidans in Gegenwart von Alkoholen bzw. Phenolen zu 5 alkoxylieren (Methode C):



Im Hinblick auf die mäßigen Ausbeuten bei der Darstellung von 8 verdient die direkte Synthese (Methoden A, B) den Vorzug; 1-Mercapto-phosphabenzole 6 sind überdies nach Methode C nicht zugänglich.

Zu einem überraschenden Ergebnis führt die Umsetzung von 4-methylsubstituierten Pyryliumsalzen 10: es werden die in 4-Stellung arylsubstituierten Phosphabenzole 11 isoliert:



1.1-Disubstituierte 4-Methyl-phosphabenzole 12 sind zur Kondensation mit 10 nicht befähigt, ein basenkatalysierter 4-Methyl-H/D-Austausch wird nicht beobachtet. Die vorangehende Selbstkondensation von 10 kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, wahrscheinlich ist jedoch das 4-Methylen-phosphacyclohexadien 14 die zur Kondensation mit 10 befähigte Zwischenstufe.

11a ($R^1 = C_6H_5, R^2 = C_2H_5, R^3 = H$), Schmp. 178-179°, UV-Spektrum: λ_{max} 433 nm (ϵ 17200), 331 (9600), 227 (22000); 1H -NMR-Spektrum: 4'-CH₃: 7.48 τ , 3 H, (S); -OCH₂-: 6.52 τ , 2 H, (2 Q), J_{P-H} 9 Hz; -CH₃: 8.71 τ , 3 H, (T), J_{H-H} 7 Hz; arom. Protonen, H³.5'.3'.5': 2.1-3.4 τ , 29 H (M).

11b ($R^1 = C_6H_5, R^2 = C_2H_5, R^3 = CH_3$), Schmp. 194-195°, UV-Spektrum: λ_{max} 419 nm (ϵ 12930), 318 (5660); 1H -NMR-Spektrum: 4'-CH₃: 7.36 τ , 3 H, (S); 3'-CH₃: 7.82 τ , 3 H, (S); 3-CH₃: 8.49 τ , 3 H, (S); -OCH₂-: 6.56 τ , 2 H, (2 Q), J_{P-H} 7 Hz; -CH₃: 8.70 τ , 3 H, (T), J_{H-H} 7 Hz; arom. H, H³.3': 2.35-3.67 τ , 27 H (M).

Die Phosphabenzole 5 nehmen eine Stellung zwischen den 1.1-Dialkyl- und den 1.1-Dialkoxy-phosphabenzolen ein. Sie besitzen wie diese noch schwach basischen Charakter. Die Protonierung z.B. von 5a (mit CF₃COOH in CDCl₃, NMR-Auswertung) erfolgt fast ausschließlich in 2-Stellung zum Gemisch der cis/trans-isomeren Phosphoniumsalze.

In den Massenspektren der 1.1-disubstituierten Phosphabenzole 5 sind in Abhängigkeit von den Abgangsgruppen am Phosphor 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl- und 1-Alkoxyphosphabenzolkationen 2 (R = Alkyl, Aryl, Alkoxy-) zu beobachten. P-OC₂H₅ - Substituenten fragmentieren unter Abspaltung von Äthylen zu P-OH, 1-Benzyl-1-benzyloxy-2.4.6-triphenyl-phosphabenzol 5d zerfällt zum Phosphabenzol-P-oxid (-radikalkation). Diese den Pyridin-N-oxiden entsprechenden Verbindungen selbst konnten bisher nicht dargestellt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Oehling und A. Schweig, Tetrahedron Letters 1970, 4911.
 [2] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 168, 1121 (1963); G. Märkl, A. Merz und F. Lieb, Angew. Chem. 79, 59 (1967); G. Märkl und A. Merz, Tetrahedron Letters 1968, 3611; *ibid.* 1969, 1231; K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe und F. W. Steuber, Angew. Chem. 81, 784 (1969).
 [3] D. P. Craig und N. L. Paddock, J. Chem. Soc. [London] 1962, 4118.
 [4] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken und M. A. Whitehead, J. Chem. Soc. [London] 1960, 2423.
 [5] S. F. Mason, Nature 205, 495 (1965);
 [6] siehe auch: R. Vilceanu, A. Balint und Z. Simon, Nature 217, 62 (1968).
 [7] Ch. C. Price, T. Parasaran und T. V. Lakshminarayan, J. Amer. chem. Soc. 88, 1034
 [8] Doktorarbeit A. Merz, Universität Würzburg 1969. (1966).
 [9] G. Märkl und A. Merz, Tetrahedron Letters 1971, 1215.
 [10] siehe [2].