

SYNTHESEN NEUER 1.1-HETEROSUBSTITUIERTER PHOSPHORINE

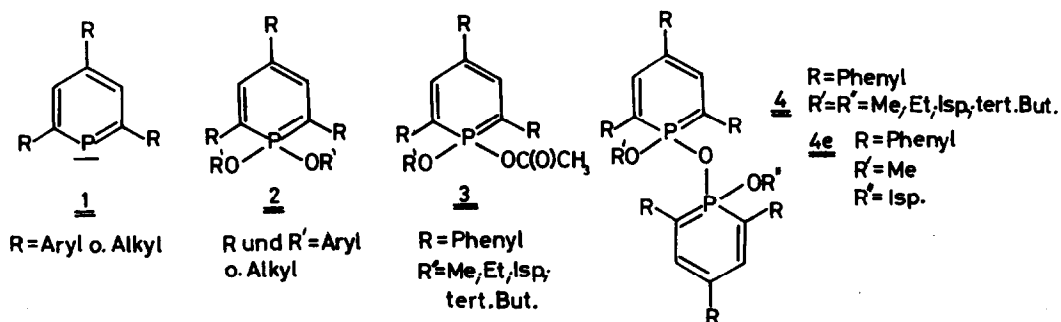
Albert Hettche und Karl Dimroth

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

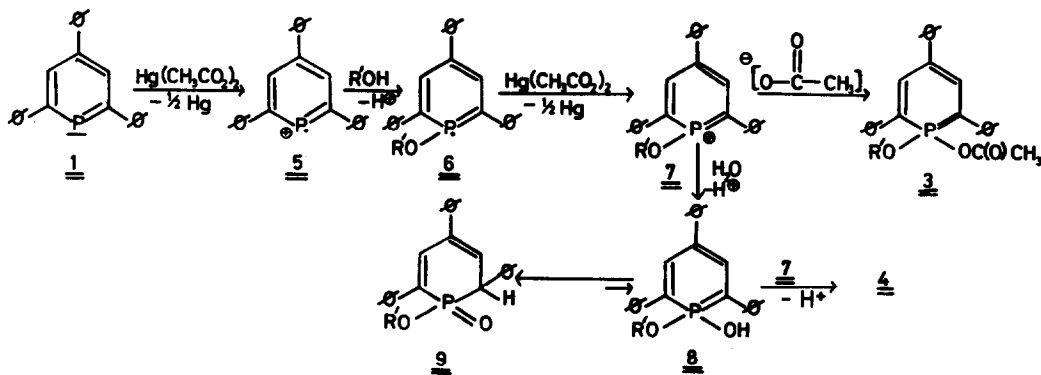
(Received in Germany 20 December 1971; received in UK for publication 27 January 1972)

Bei der Oxidation von 2.4.6-Triaryl- und -alkyl-phosphorinen 1 mit Quecksilber-II-acetat in Gegenwart von einem Überschuß an Alkoholen oder Phenolen erhielten wir 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxy-phosphorine 2 [1].

Durch Variation der Versuchsbedingungen gelangten wir zu zwei neuen Phosphorin-klassen, den Alkoxy-1-acetoxy-phosphorinen 3 und den gleich- oder verschiedenartig substituierten Oxy- bis (1-alkoxy-phosphorinen) 4 bzw. 4e.



3 entsteht bei der Quecksilberacetat-Oxidation in trockenem Benzol mit nur 1 Äquivalent Alkohol, 4 (neben wenig 2 und 3) in Gegenwart von 1,5 Äquivalenten Alkohol und 1 Äquivalent Wasser. Wir nehmen den folgenden Reaktionsverlauf an:



Vermutlich über eine Additionsverbindung der "weichen" Lewisäure  $\text{Hg}^{++}$  an das P-Atom von 1 entsteht zunächst das durch ESR-Spektroskopie nachgewiesene schwach elektrophile Radikalkation 5 [2]. Durch Addition von Alkohol und Deprotonierung geht es in 6 über. Es reagiert leicht mit Radikalen zu Verbindungen vom Typ 2 [3] [4]. Durch weitere Oxidation mit Quecksilbersalzen entsteht das stärker elektrophile Kation 7, das in Abwesenheit von Alkohol und Wasser das Acetation zu 3 addiert. In Gegenwart von Alkohol entsteht 2, in Gegenwart von Wasser 8, das als Nucleophil 7 angreift und 4 bildet. Bei dieser Reaktion wird der Phosphinsäure-ester  $\underline{8} \rightleftharpoons \underline{9}$  sofort von 7 abgefangen, so daß er nur in Spuren isoliert werden kann. Wir konnten ihn jedoch durch nucleophile Verdrängung aus 4 bzw. aus 3 mit Basen und anschließender Protonierung erhalten [5]. Er läßt sich leicht zu gleich- oder verschiedenartig Alkoxy-substituierten Phosphorinen 2 alkylieren. Setzt man 1 in Benzol mit 1 Äquivalent Quecksilber-II-acetat, 1 Äquivalent Methanol und 1 Äquivalent 8 ( $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) um, so erhält man 4e ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). Dieses Ergebnis unterstreicht den angegebenen Reaktionsverlauf.

Verb.	Ausb. (%)	Fp/°C'	$\lambda$ max./nm; ++) f/10 <sup>-3</sup>	<sup>1</sup> H-NMR-Daten in - $\delta$ ppm; LM: d <sub>6</sub> -Benzol; ext. Standard: TMS +++)
<u>3a</u> R'=Me	64	127-29	414; 19.0 280; 19.9	(d) 7,86 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 40 Hz; (d) 2,89 (3H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 14 Hz; (d) 1,16 (3H, POCCH) J <sub>P-H</sub> = 1,5 Hz
<u>3b</u> R'=Et	66	120-23	414; 22.9 276; 27.2	(d) 7,85 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 40 Hz; (2qua.) 3,35 (2H, POCH); J <sub>P-H</sub> = 8,5 Hz, J <sub>H-H</sub> = 7 Hz; (d) 1,22 (3H, POCCH); J <sub>P-H</sub> = 1,5 Hz; (t) 0,59 (3H, POCCH) J <sub>H-H</sub> = 7 Hz
<u>3c</u> R'=Isp.	66	121-22	422; 18.5 282; 19.3	(d) 7,98 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 39,5 Hz; (2 sept.) 4,12 (1H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 7,5 Hz, J <sub>H-H</sub> = 6 Hz; (d) 1,37 (3H, POCCH) J <sub>P-H</sub> = 1,5 Hz; (d) 0,65 (6H, POCCH) J <sub>H-H</sub> = 6 Hz; <sup>31</sup> P: = -53 ppm +)
<u>3d</u> R'=tert. Butyl	59	123-25	430; 22 282; 23	(d) 7,8 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 40 Hz; (d) 1,32 (3H, POCCH) J <sub>P-H</sub> = 1,5 Hz; (d) 0,81 (9H, POCCH) J <sub>P-H</sub> = 0,8 Hz

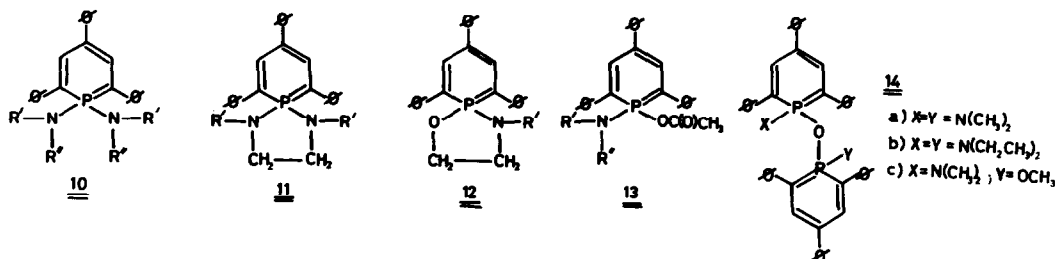
Verb.	Ausb. (%)	Fp/°C'	$\lambda_{\text{max.}}/\text{nm}; \epsilon^{++})$ $\epsilon/10^{-3}$	$^1\text{H-NMR-Daten in } -\delta \text{ ppm; LM: } d_6\text{-Benzol;}$ ext. Standard: TMS +++)
<u>4a</u> R'=R''= Me	45	152-54	414; 12	(d) 7,46 (4H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 40 Hz; (d) 2,74 (6H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 14,5 Hz
<u>4b</u> R'=R''= Et	34	120-22	420; 26 282; 34	(d) 7,52 (4H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 40 Hz; (2qua.) 3,23 (4H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 9 Hz, J <sub>H-H</sub> = 7 Hz; (t) 0,5 (6H, POCCH); J <sub>H-H</sub> = 7 Hz
<u>4c</u> R'=R''= Isp.	42	161-63	428; 24 302; 29	(d) 7,63 (4H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 41 Hz; (sept.) 3,92 (2H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 10 Hz, J <sub>H-H</sub> = 6 Hz; (d) 0,54 (12H, POCCH) J <sub>H-H</sub> = 6 Hz
<u>4d</u> R'=R''= tert. Butyl	11	129-30	432; 26 330; 24.9	(d) 7,57 (4H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 41 Hz; (s) 0,8 (18H, POCCH)
<u>4e</u> R'=Isp. R''=Me	48	144-46	419; 20 332; 33.5	(d) 7,55 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 40 Hz; (d) 7,51 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 39 Hz; (2sept.) 3,87 (1H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 10 Hz, J <sub>H-H</sub> = 6 Hz; (d) 2,79 (3H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 14 Hz; (d) 0,48 (6H, POCCH) J <sub>H-H</sub> = 6 Hz

+) LM: Benzol; ext. Standard: 85 % Phosphorsäure

++) LM: Cyclohexan

+++) Phenylprotonenmultipletts nicht aufgeführt

Neue Phosphorine mit P-N-Bindungen erhält man, wenn man die Quecksilber-II-acetat-oxidation in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen durchführt. Wir fanden in analoger Anwendung der oben angegebenen Prinzipien folgende Verbindungstypen:



Alle Verbindungen bis auf den Phosphinsäureester 8 → 9 sind kristallisiert erhalten worden. Ihre Konstitution ist durch Elementaranalysen und Spektren gesichert. Sie absorbieren im Bereich zwischen 390-460 nm. Auffallend ist ihre starke

Fluoreszenz, deren Maxima zwischen 490-540 nm liegen. +++)

Beim Phosphinsäureester 8  $\rightarrow$  9, der selbst nur schwach fluoresziert, steigt die Fluoreszenz bei Zugabe von Basen an. Gleichzeitig tritt eine intensive Absorptionsbande bei 457 nm auf. Beide Effekte lassen sich durch Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Anions von 8 deuten.

Die Verbindungen vom Typ 4 fluoreszieren nicht.

Einige der neuen Substanzen sind interessante Ausgangsverbindungen für nucleophile Verdrängungsreaktionen [5].

Verb.	Ausb. (%)	Fp/°C	$\lambda$ max./nm; ++)	$^1\text{H-NMR-Daten in } -\delta \text{ ppm; LM; } d_6\text{-Benzol; ext. Standard: TMS +++}$
<u>10a</u> R'=Me R''=Me	44	121-22	432; 19,7	(d) 7,76 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 33 Hz; (d) 1,98 (12H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 11 Hz; $^{31}\text{P: } \delta = -42,5 \text{ ppm } +)$
<u>10b</u> R'=Et R''=Et	70	126-27	458; 23,8 334; 23,5 278; 16,6	(d) 7,78 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 33 Hz; (2qua.) 2,70 (8H, PNCH) J <sub>P-H</sub> = 11 Hz, J <sub>H-H</sub> = 7 Hz; (t) 0,48 (12H, PNCCH) J <sub>H-H</sub> = 7 Hz
<u>10c</u> R'=Isp. R''=H	28	181-82	436; 16,6 327; 17,8 273; 13,2	(d) 8,02 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 36 Hz; (m) 3,28 (2H, PNCH); (d) 1,09 (12H, PNCCH) J <sub>H-H</sub> = 6 Hz
<u>11a</u> R'=Me	35	106-07	407; 20,7 316; 23,8 269; 18,9	(d) 7,86 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 35 Hz; (d) 2,40 (4H, PNCH) J <sub>P-H</sub> = 7 Hz; (d) 1,89 (6H, PNCH) J <sub>P-H</sub> = 10 Hz
<u>11b</u> R'=H	15	194-96	402; 5 315; 6,1 260; 15	(d) 7,69 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 33 Hz; (2d) 2,27 (4H, PNCH) J <sub>P-H</sub> = 10 Hz, J <sub>H-H</sub> = 0,8 Hz; (2t) 1,34 (2H, PNH) J <sub>P-H</sub> = 17 Hz, J <sub>H-H</sub> = 0,8 Hz
<u>12</u> R'=Me	61	149-51	389; 13,5 307; 16,2 258; 13,3	(d) 7,7 (2H, H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> = 36 Hz; (2t) 3,4 (2H, POCH) J <sub>P-H</sub> = 8,5 Hz, J <sub>H-H</sub> = 7 Hz; (2t) 2,24 (2H, PNCH) J <sub>P-H</sub> = 9 Hz, J <sub>H-H</sub> = 7 Hz; (d) 1,78 (3H, PNCH) J <sub>P-H</sub> = 10,5 Hz

++++) Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren sind wir Herrn Prof. Dr. F. P. Schäfer, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen, zu Dank verpflichtet.

Verb.	Ausb. (%)	Fp/°C	$\lambda_{\text{max.}}/\text{nm}; \epsilon^{++})$ $\epsilon/10^{-3}$	$^1\text{H-NMR-Daten in } \tau \delta \text{ ppm; LM: } d_6\text{-Benzol;}$ ext. Standard: TMS +++)
<u>14a</u>	72	174-77 (zers.)	427; 20,4 305; 27,7 283; 28,8	(d) 7,57(4H, H <sub>3,5</sub> ) $J_{\text{P-H}} = 37 \text{ Hz}$ ; (d) 2,13(12H, PNCH) $J_{\text{P-H}} = 9,5 \text{ Hz}$ ; $^{31}\text{P}; \delta = -42,5 \text{ ppm } (+)$
<u>14b</u>	80	163-65 (zers.)	443; 27 302; 33,6 283; 37,2	$^{31}\text{P}; \delta = -40 \text{ ppm } (+)$
<u>14c</u>	52	156-59	413; 24,5 302; 29,8 278; 30,3	(d) 7,72(2H, H <sub>3,5</sub> ) $J_{\text{P-H}} = 40 \text{ Hz}$ ; (d) 7,46 (2H, H <sub>3,5</sub> ) $J_{\text{P-H}} = 38 \text{ Hz}$ ; (d) 2,97(3H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 15 \text{ Hz}$ ; (d) 2,0(6H, PNCH) $J_{\text{P-H}} = 10 \text{ Hz}$

+ ) LM: Benzol; ext. Standard: 85 % Phosphorsäure

++ ) LM: Cyclohexan

+++ ) Phenylprotonenmultipletts nicht aufgeführt

#### Literatur:

- [1] K. Dimroth u. W. Städe, *Angew.Chem.* 80, 966 (1968)
- [2] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, *Angew.Chem.* 79, 725 (1967)
- [3] K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe u. F. W. Steuber, *Angew.Chem.* 81, 784 (1969)
- [4] A. Hettche, Dissertation, Marburg 1971
- [5] K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter u. W. Städe, *Tetrahedron Letters* (1972)