

ELEKTROPHILE SUBSTITUTION AM 1.1-HETEROSUBSTITUIERTEN PHOSPHORINSYSTEM

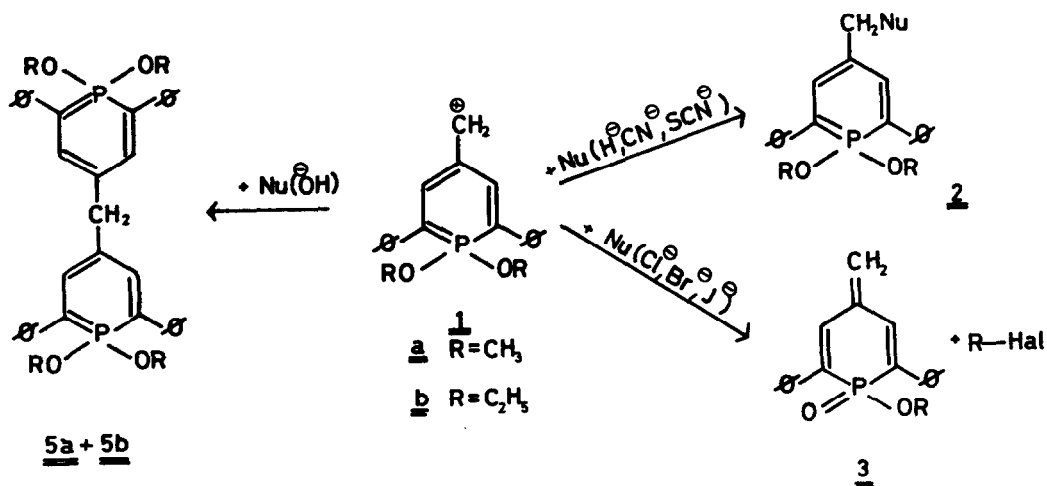
Werner Schäfer und Karl Dimroth

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

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

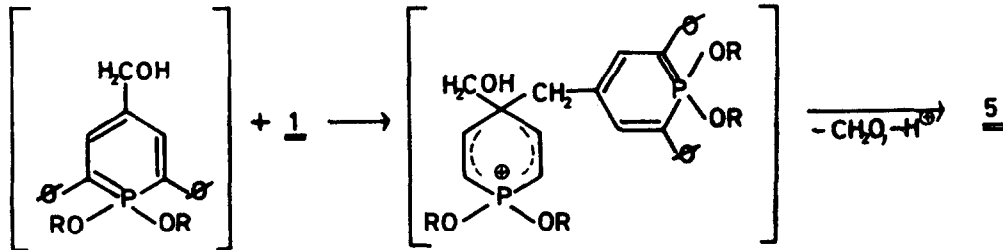
[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carboniumsalz 1 erwies sich als reaktionsfähiges, ambidentes Kation. Mit Nucleophilen entstehen entweder unter Addition an die CH₂-Gruppe an der Seitenkette substituierte 1.1-Dimethoxy-phosphorinderivate 2 oder unter Abspaltung eines Methylrestes aus den 1.1-Methoxygruppen der Phosphinsäureester 3 [1].

Eine unerwartete Reaktion trat ein, als wir die Salze 1a und auch 1b in wässriger NaHCO₃ in Acetonitril oder Methylenchlorid/Dioxan umsetzten. Hierbei ließ sich in sehr guter Ausbeute Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 5 isolieren.

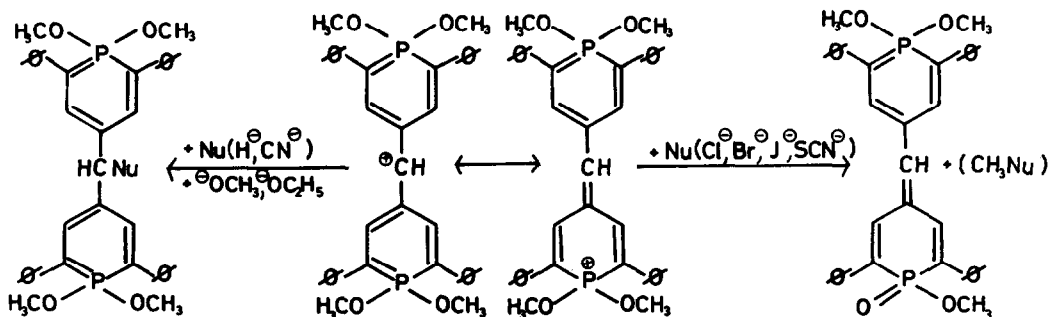


Wir deuten die Reaktion in der Weise, daß sich aus 1 zunächst der Alkohol 4 bildet. Durch einen elektrophilen Angriff des Kations 1 an 4 bildet sich dann unter

Abspaltung von Formaldehyd und eines Protons die Verbindung 5. Diese elektrophile Substitution verläuft außerordentlich leicht. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

4a R=CH₃; b R=C₂H₅

Auch aus 5 läßt sich in Analogie zu 1 mit Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat leicht ein Hydridion abspalten, wobei das tiefrote Salz 6 entsteht. Es gehört zur Gruppe der Methincyanine mit Phosphor als endständigem Heteroatom. Eine Verbindung ähnlichen Typs wurde auch von G.Märkl, allerdings auf ganz anderem Wege, synthetisiert [2]. 6 zeigt wie 1 ambidentes Verhalten. Mit Hydrid-, Cyanid- oder Alkoholationen erhielten wir die Additionsprodukte an der CH-Gruppe mit Halogenid-Ionen und im Gegensatz zu 1 auch mit Rhodanid-Ionen das Abstraktionsprodukt 8.

768

a = 5a Nu = H⁺ c Nu = OCH₃⁻
b Nu = CN⁻ d Nu = OC₂H₅⁻

Die Additionsprodukte 7b bis 7d sind thermisch stabil, die Äther 7c und 7d werden leicht mit Säuren wieder zu 6 gespalten. Bei dem Cyanid 7b wurde mit Säure keine Rückreaktion zum Kation festgestellt.

Verb.	Ausb. (%)	Fp. (°C)	UV-Spektrum in Cyclohexan λ_{\max} (ξ)	IR-Bd. in KBr (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 TMS als innerer Standard, Werte in $-\delta$ ppm
<u>5a</u>	87	141-142	412 (34100)		(d) 7,78 (4H, meta H) $J_{\text{P-H}} = 37$ Hz; (s) 3,90 (2H, CH); (d) 3,12 (12H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 14$ Hz
<u>5b</u>	68	138	415 (33400)		(d) 7,79 (4H, meta H) $J_{\text{P-H}} = 36,5$ Hz; (s) 3,95 (2H, CH); (2quart.) 3,60 (8H, POCH) $J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 9$ Hz; (t) 0,81 (12H, POCH) $J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz
<u>6</u>	82	190	545 (69000) 375 (19300)		⁺ (d) 8,23 (4H, meta H) $J_{\text{P-H}} = 39$ Hz; (s) 7,88 (1H, CH); (d) 3,65 (12H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 13,5$ Hz;
<u>7b</u>	57	185	407 (31000)	-CN 2220	(s) 4,71 (1H, CH); (d) 3,02 (12H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 13,8$ Hz;
<u>7c</u>	98	176-177	409 (37000)	-O-C 1070	(s) 5,20 (1H, CH); (d) 3,12 (12H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 13,8$ Hz; (s) 3,49 (3H, OCH)
<u>7d</u>	93	114-115	412 (34100)	"	(s) 5,26 (1H, CH); (d) 3,08 (12H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 13,8$ Hz; (quint) 3,61 (2H, OCH) $J_{\text{H-H}} = J_{\text{P-H}} = 7,2$ Hz
<u>8</u>	74	110-111	479 ⁺⁺ (31900)	P=O 1210	(d) 7,96 (4H, meta H) $J_{\text{P-H}} = 37,8$ Hz; (s) 6,81 (1H, CH); (d) 3,32 (3H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 11,5$ Hz; (d) 2,98 (6H, POCH) $J_{\text{P-H}} = 13,5$ Hz

⁺⁺) in CH_2Cl_2

⁺) in CD_3CN

Die Phenylprotonenmultipletts nicht angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

Literatur:

- [1] K.Dimroth, W.Schäfer u. H.H.Pohl, Tetrahedron Letters (1972)
[2] G.Märkl, Angew.Chem. 77, 1119 (1965)