

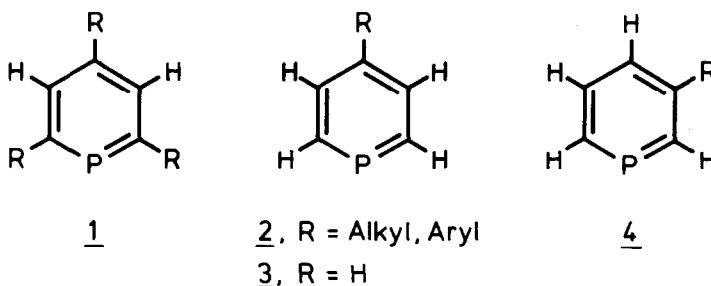
### 3-ARYL-PHOSPHABENZOLE

Gottfried Märkl und Dieter Matthes

Chemisches Institut der Universität Regensburg

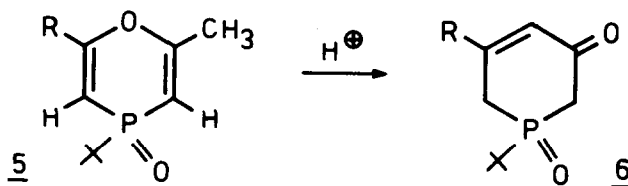
(Received in Germany 11 October 1974; received in UK for publication 31 October 1974)

Die bislang bekannten Synthesen von Phosphorinen aus Pyryliumsalzen bzw. 1.4-Dihydrostannabenzolen erlauben den Zugang zu 2.4.6-triarylsubstituierten <sup>1)</sup> bzw. zu 4-Alkyl-(Aryl-substituierten Phosphabenzol <sup>3)</sup> 3 selbst:

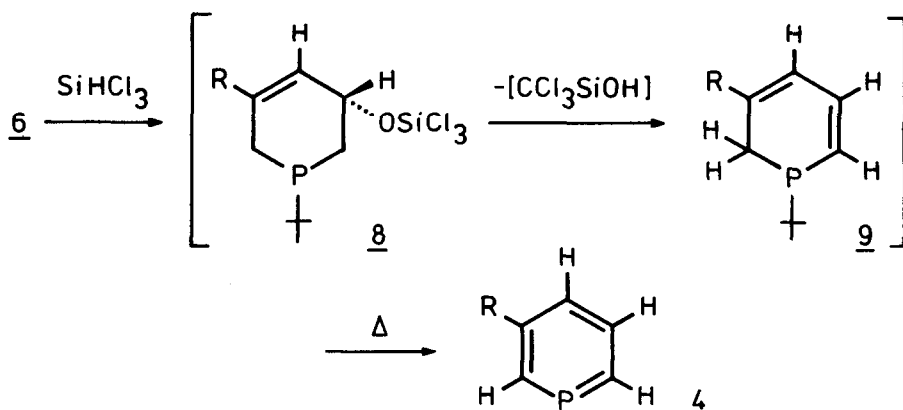


Wir berichten über eine grundsätzlich neue Synthese von Phosphabenzolen 4 - mit Arylsubstituenten in 3-Stellung - die auf den oben genannten Wegen nicht zugänglich sind.

In der voranstehenden Publikation <sup>4)</sup> wurde über eine einfache Darstellung von 1-tert.-Butyl-1-oxa-3-R-phospha-cyclohex-3-en-5-onen 6 aus den Phosphapyranen 5 durch H<sup>+</sup>-katalysierte intramolekulare Aldolkondensation berichtet:



Die Reduktion dieser Phosphapyranoxide 6 mit Silikochloroform in siedendem Benzol verläuft überraschend. Bei dem Versuch, nach der Reduktion die zu 6 gehörenden, freien Phosphine durch Hochvakuumdestillation zu isolieren, werden direkt die in 3-Stellung substituierten Phosphabenzole 4 erhalten:



Die Reduktion von 7 muß demnach gleichzeitig an der Carbonylgruppe zu 8 oder im Sinne einer Michaeladdition am  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton erfolgt sein, 8 oder ähnliche Zwischenstufen könnten bei der Destillation (Badtemperatur  $220^\circ\text{C}$ ) der Thermolyse unter Abspaltung von  $\text{Cl}_3\text{SiOH}$  zu den Phosphacyclohexadienen 9 unterliegen, die dann in Übereinstimmung mit den bekannten Thermolysen von 1.2- bzw. 1.4-Dihydrophosphabenzolen<sup>5)</sup> zu den Phosphorinen 1 gespalten werden.

Die Umsetzung zu 1 gelingt nur bei den arylsubstituierten Phosphacyclohexenonen 7, alkylsubstituierte Derivate, z.B. 7,  $\text{R}=\text{CH}_3$  werden - soweit untersucht - zu den zu 6 gehörenden freien Phosphinen reduziert, deren Chemie Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

#### Phosphabenzole 1

1,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  farbloses Öl, das bei etwa  $20^\circ\text{C}$  kristallin erstarrt. Ausb. (bezogen auf Phosphacyclohexenon) 30%;

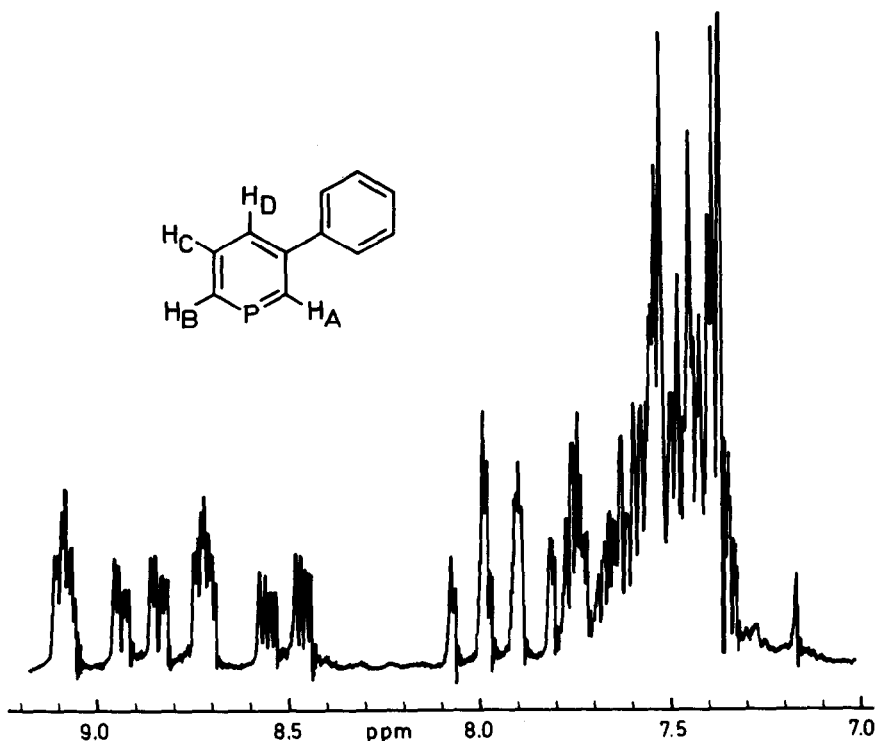
UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  270 nm ( $\epsilon$  3.450); 238 nm ( $\epsilon$  8.900);

zum Vergleich: 3-Phenylpyridin:  $\lambda_{\text{max}}$  266 nm (sh) ( $\epsilon$  7.200); 244 nm ( $\epsilon$  13.200),  $p_{\text{H}}$  9.7<sup>6)</sup>; Phosphabenzol 3,  $\text{R}=\text{H}$ :  $\lambda_{\text{max}}$  246 nm ( $\epsilon$  8.500); 213 nm ( $\epsilon$  19.000); 2.4.6-Triphenylphosphabenzol 1,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ :  $\lambda_{\text{max}}$  278 nm, ( $\epsilon$  41.000); 228 nm, ( $\epsilon$  21.200); 314 nm (sh), ( $\epsilon$  12.600);

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{P}$ ) 172 (100%);  $[\text{M}-\text{H}]^+$  171 (58%);  $[\text{M}-\text{HC}\equiv\text{P}]^+$  128 (26%);  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{P}]^+$  115 (7%);  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]^+$  102 (5%);  $[\text{M}-2\text{H}]^{2+}$  85 (14%);


<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (XL 100,  $\text{CDCl}_3$ ): (siehe Abb.1);  $\text{H}_\text{A}$  1.11 $\tau$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}_\text{A}}$  37 Hz;  $\text{H}_\text{B}$  1.32 $\tau$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}_\text{B}}$  38 Hz;  $\text{H}_\text{C}$  2.07 $\tau$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}_\text{C}}$  8.0 Hz;  $\text{H}_\text{D}$  2.32 $\tau$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}_\text{D}}$  1.5 Hz; H-H-Kopplungskonstanten:  $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B}$  1.5 Hz;  $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{C}$  1.5 Hz;  $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{D}$  1.5 Hz;  $\text{H}_\text{B}-\text{H}_\text{C}$  10 Hz;  $\text{H}_\text{B}-\text{H}_\text{D}$  3 Hz;  $\text{H}_\text{C}-\text{H}_\text{D}$  9 Hz; Phenyl-H: 2.35-2.70 $\tau$  (Bandenkomples);

Die chemischen Verschiebungen und P-H-Kopplungskonstanten der Phosphorinringprotonen entsprechen völlig den in den Phosphorinen 1-3 beobachteten Werten und sind unabhängig vom Substitutionsmuster am Ring.



$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -209$  ppm ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern)

Im Vergleich z.B. zum 2.4.6-Triphenylphosphorin,  $\delta = -178$  ppm ist hier nochmals eine beträchtliche Verschiebung zu tiefem Feld festzustellen.

1, R =  Schmp. 40-41°C (aus Äthanol)


UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  274 nm ( $\epsilon$  15.300); 241 nm ( $\epsilon$  33.000);

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}$ ) 186 (100%);  $[\text{M}-\text{H}]^+$  185 (24%);  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  171 (75%);  
 $[\text{185}-\text{CH}_3]^+$  170 (28%);  $[\text{M}-\text{PH}_3]^+$  152 (24%);  $[\text{M}-\text{HC}\equiv\text{P}]^+$  142 (33%);  $[\text{185}-\text{C}_2\text{H}_2\text{P}]^+$  128 (19%);  
 $[\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$  115 (43%);

Die Fragmentierung der 3-Aryl-phosphorin verläuft weitgehend analog den Phosphorinen 1-3. Insbesondere die Bruchstücke  $\text{HC}\equiv\text{P}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{P}$  und  $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{CH}$  sind in allen untersuchten Derivaten zu beobachten. Für die  $[\text{M}-\text{H}]^+$  und  $[\text{M}-2\text{H}]^+$ -Ionen sind möglicherweise 4-Ringanellierungen der 3-Arylsubstituierten am Phosphorinring verantwortlich <sup>7)</sup>.

IR-Spektrum (KBr) (PE 325): =CH-Valenz: 3080, 3050, 3020  $\text{cm}^{-1}$ ;  $-\text{CH}_3$ -Valenz: 2940, 2920, 2860  $\text{cm}^{-1}$ ; Ringschwingungen: 1608, 1535, 1520, 1505, 1400, 1330  $\text{cm}^{-1}$ ; =CH-Deform. (out of plane) 815, 750  $\text{cm}^{-1}$ .


$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $-\text{CH}_3$ : 5.68 $\tau$ (s); Phenyl-H: AB-Spektrum, 2.82 $\tau$ , 2.50 $\tau$ ,  $J_{\text{AB}}$  8 Hz; Phosphorin-H:  $H_A$ : 1.21 $\tau$  (Dublett m. Feinstr.)  $J_{\text{PH}}$  38 Hz;  $H_B$ : 1.42 $\tau$ ; (Dubletts von Dublett m. Feinstr.),  $J_{\text{PH}}$  38 Hz;  $H_C$ : 2.14 $\tau$  (Quartett),  $J_{\text{P-H}}$  8 Hz;  $H_D$ : 2.29 $\tau$   $J_{\text{PH}}$  1.5 Hz;

1, R = -Cl; Schmp. 47-48 $^\circ\text{C}$  (aus Äthanol);

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  270 nm ( $\epsilon$  3.400); 239 nm ( $\epsilon$  7.200);

Massenspektrum:  $M^+$  ( $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClP}$ ) 206, 208 ( $\text{Cl}^{35}$ , 100%,  $\text{Cl}^{37}$ , 33%);  $[\text{M-Cl}]^+$  171 (70%); metastab. peak (141.95), 208  $\rightarrow$  171;  $[\text{171-H}]^+$  170 (49%);  $[\text{M-C}_2\text{H}_2]^+$  180 (1.5%);  $[\text{M-HC}\equiv\text{P}]^+$  162 (5.6%)  $[\text{M-C}_2\text{H}_2\text{P}]^+$  149 (3%);

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): Phenyl-H: 2.48 $\tau$ (s);  $H_A$  (Dublett m. Feinstr.): 1.1 $\tau$ ,  $J_{\text{P-H}}$  36 Hz;  $H_B$  (Dubletts von Dublett m. Feinstr.) 1.2 $\tau$ ,  $J_{\text{P-H}}$  37 Hz;  $H_C$  1.97 $\tau$  (Q),  $J_{\text{P-H}}$  8 Hz;  $H_D$  2.26 $\tau$  (Dublett m. Feinstr.),  $J_{\text{P-H}}$  1.5 Hz;

1, R = ; Schmp. 74-75 $^\circ\text{C}$  (aus Äthanol);

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  290 nm ( $\epsilon$  2.000); 242 nm ( $\epsilon$  8.500);

Massenspektrum:  $M^+$  ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{P}$ ) 222 (100%);  $[\text{M-H}]^+$  221 (58%);  $[\text{M-PH}_2]^+$  189 (13%);  $[\text{M-HC}\equiv\text{P}]^+$  178 (11%);  $M^{2+}$  (26%);

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $H_A$ : 1.0 $\tau$ ,  $J_{\text{PH}}$  36 Hz;  $H_B$  1.3 $\tau$ ,  $J_{\text{PH}}$  37 Hz;  $H_C$ ,  $H_D$ , Naphthyl-H: 1.85-2.65 $\tau$  (Bandenkomples);

IR-Spektrum: =CH-Valenz 3010, 3050, 3050  $\text{cm}^{-1}$ ; Ringschw. 1592, 1536, 1520, 1496, 1404  $\text{cm}^{-1}$ ; =CH-Deform. 740, 748  $\text{cm}^{-1}$ ; 805, 816  $\text{cm}^{-1}$ ;

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, *Angew.Chem.* **78**,907(1966); G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *ibid.* **79**,475,947(1967);  
 [2] G. Märkl u. F. Kneidl, *Angew.Chem.* **85**,990(1973);  
 [3] A.J. Ashe III, *J.Amer.Chem.Soc.* **93**,329X(1971);  
 [4] G. Märkl u. D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1974**, vorstehend;  
 [5] G. Märkl, D.E. Fischer u. H. Olbrich, *ibid.* **1970**,645;  
 G. Märkl u. D.E. Fischer, *ibid.* **1972**,4925; G. Märkl u. A. Merz, *ibid.* **1968**,3611;  
 G. Märkl u. K.H. Heier, *Angew.Chem.* **84**,1066(1972); G. Märkl u. D. Matthes, *ibid.* **84**,  
 1069(1972).  
 [6] A.R. Katrizky u. P. Simmons, *J.chem.Soc. London* **1960**,4901;  
 [7] H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*,  
 Holden-Day Inc., San Francisco 1967, Chapt.26;