

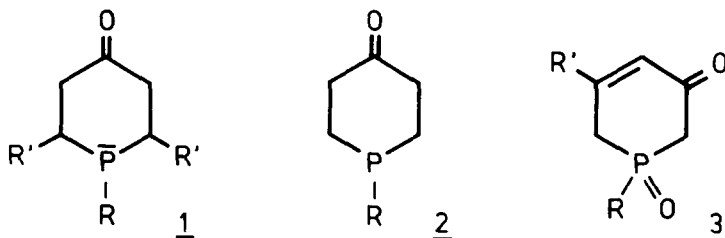
PHOSPHACYCLOHEX-3-EN-5-ONE

Gottfried Märkl und Dieter Matthes

Chemisches Institut der Universität Regensburg

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

Für die Synthese 6-gliedriger Phosphorheterocyclen mit funktionellen Gruppen am Ring stehen bislang nur wenige überzeugende Methoden zur Verfügung. Insbesondere sind dies die Cycloaddition von primären Phosphinen <sup>1)</sup> bzw. Bis-(hydroxymethyl)-phosphinen <sup>2)</sup> an Pentadien-1.4-one-3 zu den 2.6-disubstituierten Phosphorinanonen 1, die Thorpe-Ziegler-Kondensation von Bis-( $\beta$ -cyanoäthyl)-phosphinen zu den unsubstituierten Phosphorinanonen 2 <sup>3)</sup> und schließlich die Umsetzung von Alkalimetallphosphiden bzw. Diphosphinen mit 1.5-Dibrompentanen, die weitere funktionelle Gruppen tragen <sup>4)</sup>:



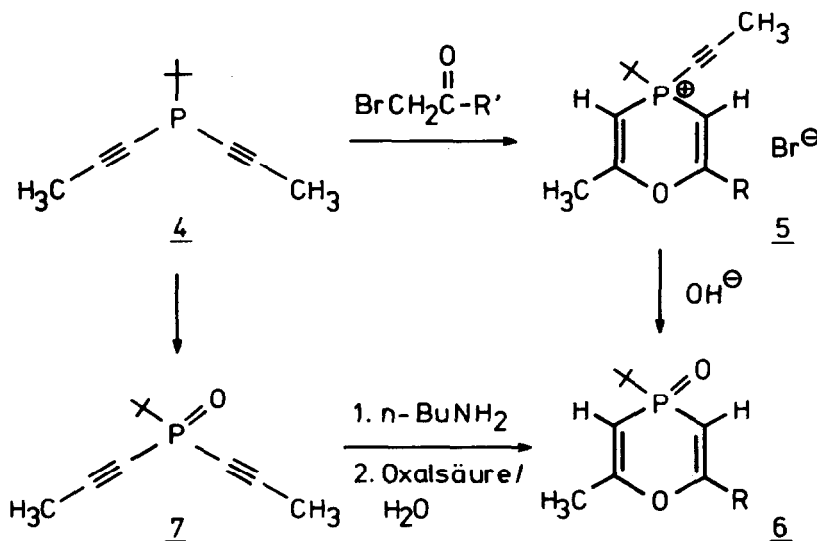
Wir berichten hier über einen einfachen und präparativ ergiebigen Zugang zu 1-R-1-oxo-3R'-phospha-cyclohex-3-en-5-onen 3, die sich überdies - als polyfunktionelle Systeme - durch eine hohe Reaktivität auszeichnen. Die Darstellung von 3 wurde wegen spezieller synthetischer Zielsetzungen nur für R= tert.-Butyl, durchgeführt, doch ergeben sich für R grundsätzlich keine Einschränkungen.

Bis-(propinyl)-tert.-butyl-phosphin 4, in Analogie zu W. Voskuil und J.F. Arens <sup>5)</sup> aus tert.-Butylphosphindichlorid und Propinyl-MgBr leicht zugänglich (Schmp. 30°C, Ausb. 75%; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): -CH<sub>3</sub>: 7.85τ(D), <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> 4 Hz; -tert.-Butyl: 8.70τ(D), <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 14Hz, reagiert mit Brommethylketonen glatt zu den Phosponia-4-pyranen 5 <sup>6)</sup>, die durch wässriges Alkali entsprechend der besten anionischen Abgangsgruppe und dem sterisch günstigsten trigonal-bipyramidalen pentakoordinierten Übergangszustand zu den Phosphin-oxiden 6 abgebaut werden.

## Phosphonia-pyrane 5

<u>5</u> ;	Schmp. °C	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> ) Vinyl-H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> (J <sub>HH</sub> )	=C-CH <sub>3</sub> ≡C-CH <sub>3</sub> , <sup>4</sup> J <sub>PH</sub>	P-tert. Butyl, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub>
<u>5a</u> , CH <sub>3</sub>	214-215	4.31τ (D), 9Hz;	7.61τ; 7.80τ (D), 5Hz	8.70τ (D), 20 Hz;
<u>5b</u> , t.-Butyl	177-178	3.54τ (DD), 9Hz ** (4Hz); 4.48τ (DD) 9Hz (4Hz);	7.42; 7.40τ; 7.62τ (D), 4Hz; 7.60τ (D), 4Hz	8.53τ (D), 21Hz; R= t.-Butyl: 8.6τ (S);
<u>5c</u> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	107-108	3.47τ (S); 3.63τ (S)	7.45τ 7.80τ (D), 5Hz	8.60τ (D), 21Hz;
<u>5d</u> , p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	138-139	3.50τ (S); 3.38τ (S);	7.45τ; 7.62τ (D), 4Hz 7.21τ*	8.41τ (D), 21Hz;
<u>5e</u> , p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl	134-135	3.67τ (DD), 10Hz (4Hz); 3.12τ (DD), 8Hz (4Hz);	7.38τ; 7.67τ (D), 5Hz;	8.48τ (D), 21Hz;
<u>5f</u> α-Furyl	120-121	4.04τ (DD), 8Hz (4Hz); 3.69τ (DD) 9Hz (4Hz);	7.40τ; 7.65τ (D), 4Hz;	8.58τ (D), 21Hz

\* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>    \*\* Dublett von Dubletts;



Die Pyrane 6 sind auch aus den Bisäthynyl-phosphinoxiden über die durch Addition von n-Butylamin gebildeten Enamine und deren Hydrolyse mit wässriger Oxalsäure zugänglich <sup>7)</sup>, z.B. 6, R=CH<sub>3</sub> aus dem Oxid 7.

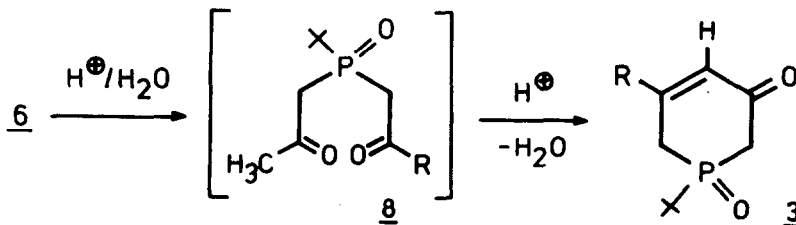
Neben Alkyl- und Arylsubstituenten lassen sich hiernach durch Umsetzung heterocyclischer Brommethylketone mit 4 auch die Pyrane 5 und 6 mit heterocyclischen Substituenten R darstellen.

Phospha-pyran-oxide 6

<u>6</u> ; R	Schmp. °C	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> ) Vinyl-H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> (J <sub>HH</sub> );	CH <sub>3</sub>	tert.-Butyl <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub>
<u>6a</u> , CH <sub>3</sub>	106-107	5.85τ (D) (5Hz)	7.85τ (S)	8.90τ (D), 16Hz;
<u>6b</u> t.-Butyl	95-96	4.65τ (DD) <sup>**</sup> , 5Hz, (4Hz); 4.67τ (DD), 5Hz (4Hz)	7.85τ (S), 7.83τ (S),	8.88τ (D), 14Hz; 8.70τ (S)
<u>6c</u> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	168-169	4.08τ (T) <sup>*</sup> 4Hz (4Hz); 4.58τ (T) <sup>*</sup> , 4Hz (4Hz)	7.75τ (S)	8.87τ (D), 16Hz
<u>6d</u> p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	168-169	4.60τ (DD), 6Hz (4Hz); 4.11τ (DD), 6Hz (4Hz)	7.75τ (S); Aryl-CH <sub>3</sub> : 7.60τ (S)	8.78Hz (D), 16Hz;
<u>6e</u> p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl	199-200	4.45τ (DD), 6Hz (4Hz); 3.95τ (DD), 6Hz (4Hz);	7.60τ (S)	8.68τ (D), 16Hz;
<u>6f</u> α-Furyl	136-137	4.60τ (T) <sup>*</sup> , 4Hz (4Hz); 4.0τ (T) 4Hz, (4Hz);	7.78τ (S)	8,90τ (D), 16Hz;
<u>6g</u> β-Naphthyl	226-227	4.50τ (DD), 6Hz <sup>*</sup> , (4Hz); 3.85τ (T) <sup>*</sup> , 4Hz (4Hz)	7.58τ (S)	8.62τ (D), 16Hz;

\* Pseudotriplett; \*\* Dublett von Dubletts;

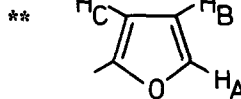
Bei dem Versuch, die Phosphapyrane 6 durch Umsetzung mit alkoholisch-wässriger konz. Salzsäure analog den 2.6-Diarylphosphapyranen <sup>8)</sup> zu den Diketonen 8 zu hydrolysieren, werden - wie erwartet - ausschließlich und in guten Ausbeuten die 1-tert.-Butyl-1-oxo-3-R-phospha-cyclohex-3-en-5-one 3 gebildet. Die als Zwischenprodukte wahrscheinlich entstehenden Diketone 8 unterliegen also unmittelbar der H<sup>+</sup>-katalysierten intramolekularen Aldolkondensation:



Phosphacyclohexenone 3

<u>3</u> , R	Schmp. °C	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> )		CH <sub>2</sub>	M <sup>+</sup>	[M-CO] <sup>+</sup>	[M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	[M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CO] <sup>+</sup>
		Vinyl-H ( <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> )	t.-Butyl ( <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> )					
<u>3a</u> , CH <sub>3</sub> *	145- 146	4.0τ(D) (1Hz)	8.85τ(D) (16Hz)	7.0-7.6 τ(M)	200 (100)	172 (89)	143 (98)	116 (90)
<u>3b</u> t.-Butyl	123- 124	3.82τ(D) (1Hz)	8.83τ(D) (15Hz)	7.0-7.4 τ(M)	242 (16)	214 (91)	186 (38)	157 (100)
			R= t.-Butyl: 8.82τ(S);					
<u>3c</u> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> *	144- 145	3.45τ(D) (1Hz)	8.75τ(D) (16Hz)	6.4-7.0 τ(M)	262 (18)	234 (10)	206 (64)	178 (100)
<u>3d</u> , p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	157- 158	3.42τ(D) (2Hz)	8.72τ(D) (16Hz)	4.6-4.9 τ(M)	276 (41)	248 (71)	219 (100)	----
<u>3e</u> p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl	197- 198	3.20τ(D) (1Hz)	8.60τ(D) (16Hz)	6.4- 6.7τ(M)	296 (10)	268 (20)	240 (15)	212 (65)
<u>3f</u> α-Furyl	173- 174	3.15τ(D) (1Hz)	8.70τ(D) (16Hz)	Furanringprotonen: ** H <sub>A</sub> 2.40τ(D), J=2Hz; H <sub>B</sub> 3.40τ(Q), H <sub>C</sub> 3.10τ(D), J=4Hz;				
<u>3g</u> β-Naphthyl	146- 147	3.30τ(D) (1Hz)	8.60τ(D) (13Hz)	6.5-6.8 τ(M)	312 (78)	---	256 (37)	228 (67)

\* p-Tosylhydrazone von: 3a, Schmp. 216-217°C (Zers.);  
3e, Schmp. 218-219°C (Zers.);



Die Phosphacyclohexenone 3 sind polyfunktionelle Systeme, neben dem Strukturelement α,β-ungesättigter Ketone zeichnen sich die Methylenprotonen α-ständig zur P=O-Gruppe durch besonders hohe Acidität aus, die der von 1.3-Dicarbonylverbindungen nahekommt.

Über die Umsetzung von 3 mit Grignardverbindungen, mit Säurehalogeniden sowie mit sekundären Aminen zu Enaminen berichten wir demnächst.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.P. Welcher u. N.E. Day, J.org.Chem. 27, 1824 (1962).
- [2] G. Märkl, D.E. Fischer u. H. Olbrich, Tetrahedron Lett. 1970, 645.
- [3] R.P. Welcher, G.A. Johnson u. V.P. Wystrach, J.Am.chem.Soc. 82, 4437 (1960).
- [4] G. Märkl, Angew.Chem. 75, 669, 859 (1963).
- [5] W. Voskuil u. J.F. Arens, Rec.Trav.Chim.Pays.Bas 81, 993 (1962); Dissertation W. Voskuil, Utrecht 1963.
- [6] M. Simalty u. H. Chahine, Bull.Soc.Chim.France 1968, 4938; C.R.Acad.Sc. 266, 1098 (1968); M. Simalty u. M.H. Mebazaa, Tetrahedron 28, 3343 (1972) (daselbst weitere Literaturangaben); R. Fugnitto, M.H. Mebazaa u. M. Simalty, C.R.Acad.Sc. 274, 2206 (1972).
- [7] Die Darstellung der Diketone (analog 8) wurde beschrieben von J.C. Williams, J.A. Kuczkowski, N.A. Protnoy, K.S. Yong, J.D. Wander u. A.M. Aguilar, Tetrahedron Letters 1971, 4749.