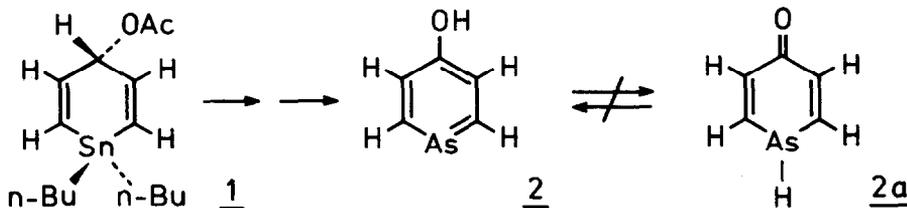


3-HYDROXY-PHOSPHABENZOL - EIN "PHOSPHAPHENOL"?

Von G.Märkl, G.Adolin, F.Kees und G.Zander  
 Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 13 July 1977; received in UK for publication 5 August 1977)

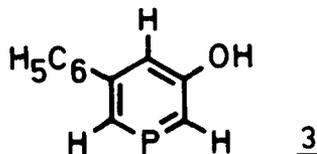
Das von uns kürzlich beschriebene, aus dem 4-Acetoxy-dihydrostannin 1 zugängliche, erste "Arsaphenol", das 4-Hydroxyarsabenzol 2, ist ein echtes Phenol [1]. Im Gegensatz zum 4-Hydroxypyridin, das nahezu völlig als Pyridon-4 vorliegt, ist das zu 2 tautomere 1-H-1-Arsacyclohexadienon 2a nicht zu beobachten. Unabhängig hiervon erweist sich 2 bei der Alkylierung als ambidenten System, das in Abhängigkeit von der Natur des Alkylierungsmittels zu den 1-Alkylarsacyclohexadienen-4 bzw. zu den 4-Alkoxyarsabenzolen abreagiert [2].



Die Chemie des Arsaphenols [3] läßt die Synthese von "Hydroxy-phosphabenzolen" interessant erscheinen.

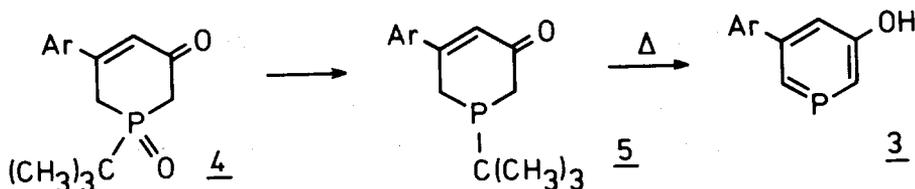
Da eine zur Darstellung von 2 analoge Synthese von 4-Hydroxyphosphabenzol daran scheitert, daß ein Sn/P-Austausch mit 1 nicht möglich ist, müssen neue Wege direkt aus geeigneten 6-gliedrigen P-Heterocyclen erschlossen werden.

Wir berichten über die erstmalige Darstellung eines 3-Hydroxyphosphabenzols, dem 5-Phenylderivat 3:

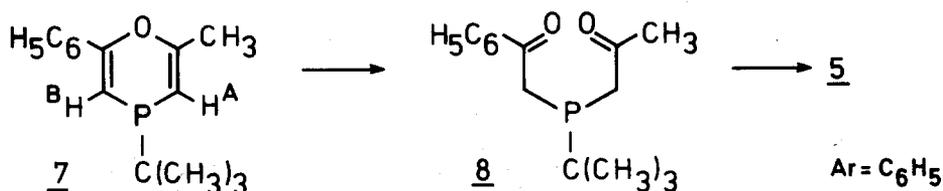


Diese Synthese orientiert sich an der Bildung der 3-Aryl-phosphabenzole [4] aus den Phosphacyclohexenonen-5 4, bei der die durch  $\text{SiHCl}_3$ -Reduktion sowohl der  $\text{P}=\text{O}$ - wie der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe intermediär gebildeten 1-tert.-Butyl-phosphacyclohexadiene-2.4 zu den Phosphorinen thermolysiert werden.

In Analogie hierzu könnte eine Thermolyse des durch ausschließliche Reduktion der P=O-Gruppe aus 4 gebildeten Ketophosphins 5 zum 3-Hydroxyphosphabenzol-3 - evtl. über das Keto-Tautomere 3a - führen.



Die selektive Reduktion 4 → 5 war bislang nicht möglich. Ein erstmaliger und sehr allgemeiner Zugang zu den 3-Aryl-phosphacyclohexenonen 5 gelingt auf nachstehendem Weg:



Das aus Di-1-Propinyl-tert.butyl-phosphin leicht erhältliche "Phosphapyran" 6 [5] kann mit  $\text{SiHCl}_3$  (48-stdg. Umsetzung mit 6-7 Moläquivalenten  $\text{SiHCl}_3$  in siedendem Benzol) glatt zum Phosphin 7 reduziert werden, das bei der HCl-katalysierten Ätherspaltung (10 mmol 7 in 20 ml Äthanol/5 ml konz. Salzsäure, 48 h Rückfluß) in das offenkettige Diketon 8 übergeht. Dieses Verhalten steht in eindeutigen Gegensatz zum Oxid 6 das unter gleichen Bedingungen einer nachgeschalteten  $\text{H}^+$ -katalysierten Aldolkondensation zu 4,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$  unterliegt [6]. Die Aldolkondensation von 8 zum gewünschten Phosphin 5 wird basenkatalysiert (10 mmol 8 in 10 ml abs. Äthanol/15 mmol Na-äthanolat, 3 h Raumtemperatur) unter milden Bedingungen erreicht.

7, Ausb. 78%; Schmp. 58-59°C (aus Äthylacetat) nach vorheriger Destillation im Kugelrohr ( $10^{-2}$  Torr/120-130°C Luftbadtemp.);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ : 1.00(d),  $J_{\text{P/H}}=12$  Hz;  $\text{CH}_3$ : 2.03(d),  $J_{\text{H/H}}=1$  Hz;  $\text{H}^{\text{A}}$ : 4.74 (d mit Feinstruktur)  $J_{\text{P/H}}=34$  Hz;  $\text{H}^{\text{B}}$ : 5.44(dd),  $J_{\text{P/H}}=32$  Hz,  $J_{\text{H}^{\text{A}}/\text{H}^{\text{B}}}=3$  Hz;

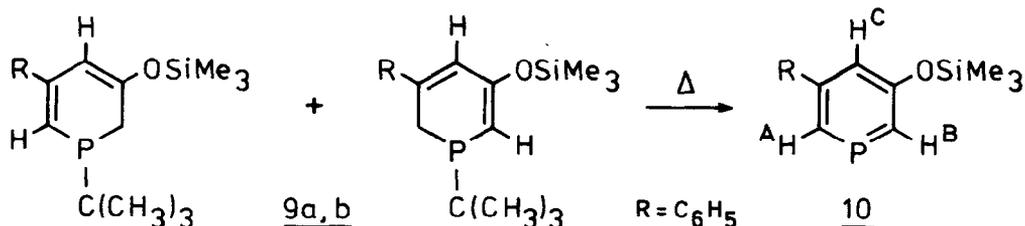
8, Ausb. 92%; Schmp. 129-131°C (aus Äthylacetat);  $\text{IR(KBr)}$ ;  $\nu_{\text{C=O}}=1660$ ; 1695  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ : 1.10(d),  $J_{\text{P/H}}=12$  Hz;  $\text{CH}_3$ : 2.23 (s mit Feinstruktur);  $\text{CH}_2$ : 2.74(s), 2 H; AB-Spektrum, 3.00 (d); 3.37(d),  $J_{\text{A/B}}=13$  Hz;

5, Ausb. 77%; Schmp. 63-65°C (aus Petroläther 40-60) nach vorheriger Destillation im Kugelrohr;  $\text{IR(KBr)}$ ;  $\nu_{\text{C=O}}=1645$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ : 1.13(d),  $J_{\text{P/H}}=12$  Hz;  $\text{CH}_2$ : 2.56-2.90(m); =CH: 6.34(m);

Obwohl bei den aromatisierenden Thermolysen von 1,2-Dihydrophosphabenzolen zu Phosphabenzolen die tert. Butylgruppe eine gute Abgangsgruppe ist, die in allen bislang bekannten Fällen bei  $T=150-200^\circ\text{C}$  austritt [7], unterliegt 5 bis  $T=350^\circ\text{C}$  nicht der Spaltung zu 3. Die Stabilität von 5 ist so zu deuten, daß die

zu 5 tautomere Enolform - das eigentliche, zur Thermolyse befähigte Dihydrophosphabenzol - selbst nicht in kleinen Konzentrationen vorliegt und eine direkte Thermolyse von 5, die nur zur nichtaromatischen Ketoform 3a führen kann, energetisch nicht begünstigt ist.

Diese Annahme wird unterstrichen durch die Tatsache, daß der nach H.O.House [8] aus 5 dargestellte Enolsilyläther 9 (Umsetzung von 5 in THF mit Li-Diisopropylamid/Trimethylchlorsilan bei  $-20^{\circ}\text{C}$ ) bei  $250^{\circ}\text{C}$  glatt der Thermolyse zum Silyläther des 5-Phenyl-3-hydroxyphosphabenzols 10 unterliegt:



9, Ausb.82%, Destillation im Kugelrohr bei  $10^{-2}$  Torr/ $150-160^{\circ}\text{C}$  Luftbadtemp.; es entsteht das Isomerenmisch 9a, b. IR (Film);  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , Phenyl:1625,1635  $\text{cm}^{-1}$  (s);  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ :3040,3060,3080  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{SiO}}$ :850,1160 (ss);  $^1\text{H-NMR}$ ; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:0.24 (s); (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C:1.00 (d); 1.07 (d); CH<sub>2</sub>:2.33-3.00 (m); Vinyl-H: Bandenkomplex von 4.70-6.50; MS (12 eV): M<sup>+</sup>, 320 (8%); [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 260 (80%); [260-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 245 (18); UV (n-Heptan); 241 nm ( $\epsilon=27.200$ ), 270 sh (9.100); 320 nm, sh (2.700);

10, Ausb.97%; Destillation im Kugelrohr bei  $10^{-2}$  Torr/ $120-130^{\circ}\text{C}$  Luftbadtemp.; IR (Film);  $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ :3030,3060,3090  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , Phenyl:1485,1510,1540  $\text{cm}^{-1}$  (s);  $\nu_{\text{Si}-\text{O}}$ :850,1180 (ss);  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>); SiMe<sub>3</sub>:3.33 (s); H<sup>A</sup>:8.54 (d mit Feinstruktur), J<sub>P/H</sub>=38 Hz; J<sub>H<sup>A</sup>/H<sup>B</sup></sub>=2.4 Hz; J<sub>H<sup>A</sup>/H<sup>C</sup></sub>=1.4 Hz; H<sup>B</sup>:8.07 (d mit Feinstruktur), J<sub>P/H</sub>=36 Hz, J<sub>H<sup>B</sup>/H<sup>C</sup></sub>=2.4 Hz; Phenyl-H, H<sup>C</sup>:7.17-7.60 (m);

MS; M<sup>+</sup>, 260 (91%); [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 245(100); UV (n-Heptan): 242 nm (29.600); 273 (sh) (7.200); 316 (900);

Durch 1-stdg. Erhitzen in siedendem, absoluten, säurefreien Methanol wird der Silyläther 10 quantitativ zum 3-Hydroxy-phosphabenzol 3 gespalten.

3, Ausbeute quant., farbloses, zähes Öl (Destillation bei  $10^{-4}$  Torr im rotierenden Kugelrohr, Luftbadtemp.  $160^{\circ}\text{C}$ ), Schmp.48-50 $^{\circ}\text{C}$ ; IR (Film);  $\nu_{\text{OH}}$ =3440  $\text{cm}^{-1}$  (breit); (CDCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{OH}}$ =3600  $\text{cm}^{-1}$  (scharf, ss), 3440  $\text{cm}^{-1}$  (breit, w);  $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ =3040,3070,3090  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ =1490,1530,1550  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ =1155,1165  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>); H<sup>C</sup>, Phenyl-H:7.10-7.67 (m); H<sup>A</sup>:8.37 (d mit Feinstruktur) J<sub>P/H</sub>=38 Hz; J<sub>H<sup>A</sup>/H<sup>B</sup></sub>=4.5 Hz; J<sub>H<sup>A</sup>/H<sup>C</sup></sub>=3.0 Hz; H<sup>B</sup>:7.90 (d mit Feinstruktur); J<sub>P/H</sub>=34 Hz; J<sub>H<sup>B</sup>/H<sup>C</sup></sub>=4.5 Hz; OH:5.97 (breites s), H/D-Austausch mit D<sub>2</sub>O;  $^{31}\text{P-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>; FT {<sup>1</sup>H}-Spektrum)  $\delta=-212.84$  ppm (ddd), J<sub>P/H</sub>=38, 34, 1.8 Hz;

UV (Methanol),  $\lambda_{\text{max}}$ =243 nm (20.900); 272, sh (6.800); 320, sh (1.500); zum Vergleich 3-Hydroxy-5-phenylpyridin (Äthanol);  $\lambda_{\text{max}}$ = 216 nm (20.200); 245 (9.700); 319 (4.900) [9]; MS, M<sup>+</sup>, 188 (100%); [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 170 (39);

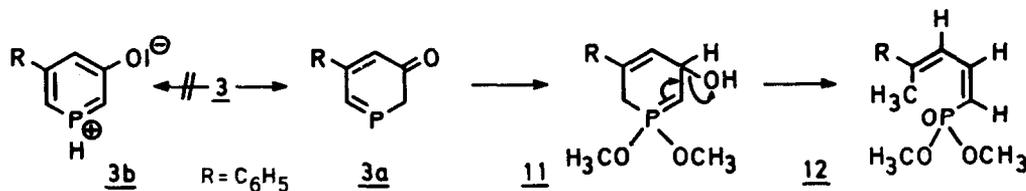
Durch wässrige 1 N NaOH wird 3 quantitativ aus der CHCl<sub>3</sub>-Phase extrahiert ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle), die Verbindung zeigt also eindeutig phenolisches Verhalten. In Übereinstimmung hiermit ist im UV-Spektrum von 3 in alkalischer Lösung die

zu erwartende bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums zu beobachten.

3, UV (Methanol/NaOH);  $\lambda_{\text{max}}=250$  nm (19.200); 345 (1.800); zum Vergleich 3-Hydroxy-5-phenyl-pyridin (Äthanol/NaOH);  $\lambda_{\text{max}}=230$  nm (19.000); 319 (4.900);

3-Hydroxy-5-phenyl-phosphabenzol 3 ist ein Phenol, doch ist die Verbindung sehr labil gegenüber Säuren und Basen. In abs. Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Mineralsäure (z.B. TosOH) oder Base (z.B. Triäthylamin) reagiert 3 mit 2 Mol Methanol. Der Zusammenbruch des aromatischen Systems wird wahrscheinlich eingeleitet durch die säure- bzw. basenkatalysierte Tautomerisierung von 3 zu einer Ketoform, z.B. 3a, deren hochreaktive, nicht mesomeriestabilisierte P=C-Doppelbindung spontan Methanol addiert.

Nach den analytischen und spektroskopischen Befunden liegt in dem Addukt überraschend der offenkettige Phosphonester 12 vor, dessen Bildung durch eine nochmalige nucleophile Addition von Methanol am Primäraddukt zu 11 und OH<sup>-</sup>-Abbau der resultierenden Quartärsalzwischenstufe verständlich wird. In diesem Verhalten unterscheidet sich 3 drastisch von den Phenolen und 3-Hydroxypyridinen.



12, farbloses Öl (Destillation bei 10<sup>-4</sup> Torr im Kugelrohr, Luftbadtemp. 150-160°C), IR (Film);  $\nu_{\text{=CH}}=3040, 3060, 3090, 3110$  cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P-OCH}_3}=1030, 1040, 1055$  cm<sup>-1</sup> (ss);  $\nu_{\text{P=O}}=1220, 1240$  cm<sup>-1</sup> (ss);  $\nu_{\text{C=C}}=1600, 1615, 1630$  cm<sup>-1</sup>;

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); CH<sub>3</sub>: 2.10 (dd); J<sub>P/H</sub>=13 Hz, J<sub>H/H</sub>=2 Hz; P-OCH<sub>3</sub>: 3.62 (d), J<sub>P/H</sub>=1f Hz; olefin.H: 5.47 (m), 5.68 (m), 6.47 (m); Phenyl-H: 7.33 (breites s);

FT-<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); δ=-21.0, 10-Linienspektrum mit Feinaufspaltung;

MS (VARIAN MAT CH5, 311A); M<sup>+</sup>, 252.09 (41%); [252-HPO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 142(100);

Während die 3-Hydroxypyridine überwiegend in der betainischen Form vorliegen, sind für 3-entsprechend der extrem geringen Basizität des 3-bindigen Phosphors, K.Z. 2 in den Phosphorinen [10]- keine Hinweise auf das Betain 3b zu finden.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, H.Baier u. S.Heinrich, Angew.Chem. 87, 743(1975); [2] G.Märkl u. J.B.Rampal, Tetrahedron Letters, 1976, 4143; [3] siehe auch G.Märkl u. J.B.Rampal, Angew.Chem. 88, 728(1976); [4] G.Märkl u. D.Matthes, Tetrahedron Letters, 1974, 4381; [5] 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); [6] G.Märkl u. D.Matthes, Tetrahedron Letters 1974, 4385; [7] siehe z.B. G.Märkl u. K.H. Heier, Tetrahedron Letters 1974, 4501; [8] H.O.House, L.J.Czuba, M.Gall u. H.D.Olmstead, J.Org. Chem. 34, 2324(1969); [9] R.E.Bowman, R.I.Thrift, J.Weale u. A.C.White, J.chem.Soc.Perkin I, 1972, 2878; [10] H.Oehling u. A.Schwaig, Phosphorus 1971, 203;