

### 1.3-BENZTHIAPHOSPHOLE

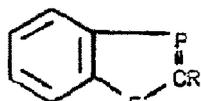
K. Issleib und R. Vollmer

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg, Halle/Saale, DDR

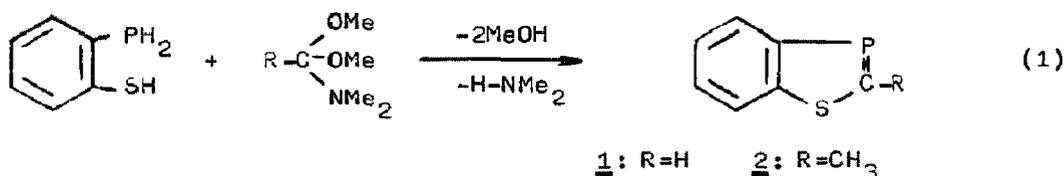
ABSTRACT. *o*-Thiophenylphosphine react with carboxylic ester amide acetals or benzaldehyde to give 1.3-benzothiaphospholes. The nmr data of the compounds are discussed.

In Fortführung der Untersuchungen zur Synthese benzokondensierter P-E-Heterocyklen <sup>1)</sup> sowie von Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor des Typs <sup>2)</sup>

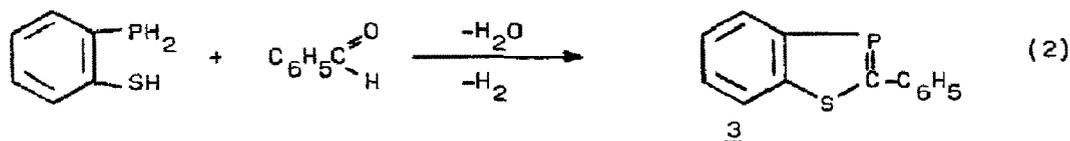


E: NH, S, O

soll im folgenden das cyclisierende Verhalten des *o*-Mercaptophenylphosphins (A) beschrieben werden. A läßt sich durch Photoreaktion von *o*-Iouphenylxanthogenat mit Kaliumdiethylphosphit und anschließende Reduktion des Phosphonesters mit LiAlH<sub>4</sub> gewinnen <sup>3)</sup>. Während *o*-Aminophenylphosphin mit Imidoesterhydrochloriden bzw. *o*-Carbonsäureestern unter milden Bedingungen zu 1.3-Benzazaphospholen reagiert, verhält sich A unter diesen Bedingungen indifferent. Werden jedoch als Cyclisierungsmittel *N,N*-Dimethylamidacetale, die sich zur Bildung von Aryl-dialkylaminoalkyloxyphosphinen vorzüglich eignen <sup>4)</sup>, eingesetzt, dann bilden sich 1.3-Benzthiaphosphole (Gl. 1).



Das 2-Phenyl-1.3-benzthiaphosphol (3) läßt sich günstiger aus A und Benzaldehyd bei 120°C gemäß Gl. (2) gewinnen.

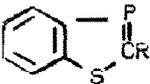
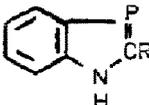


In seinem Reaktionsverhalten gegenüber Benzaldehyd entspricht A dem *o*-Aminothiophenol, das ebenso zu 2-Phenyl-1.3-benzthiazol <sup>5)</sup> führt, sich aber vom

o-Aminophenylphosphin unterscheidet, da hier zunächst das 1.3-Benzazaphospholin<sup>6)</sup> als Zwischenstufe entsteht, was sich dann in das 1.3-Benzazaphosphinol überführen läßt<sup>7)</sup>. Die 1.3-Benzthiaphospholine lassen sich somit auf diese Weise nicht gewinnen.

1-3 lassen sich als Öle durch Vakuumdestillation gewinnen, wobei jedoch sich eine geringfügige Zersetzung nicht vermeiden läßt wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen. Die NMR-Daten von 1-3 entsprechen hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebungen sowie ihrer Kopplungskonstanten Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 2. Die vergleichende Gegenüberstellung der NMR-Daten von 1-3 mit entsprechenden 1.3-Benzazaphospholen zeigt eine auffallende Übereinstimmung (vgl. Tabelle). Wie letztere verändern sich 1-3 an der Luft praktisch nicht und zeigen ein ebenso inoffensives Reaktionsverhalten gegenüber anderen Agenzien.

**Tabelle:** Vergleich der NMR-Daten von 1-3 und 1.3-Benzazaphospholen<sup>2)</sup>

			
<sup>31</sup> P-NMR	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\text{H}$	79,9	77,2
	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$	70,6	69,8
	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	56,3	72,1
<sup>13</sup> C-NMR	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\text{H}$	158,0; (53,6)	159,5; (52,6)
<sup>1</sup> H-NMR	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}$	7,96 (d); (38,0)	8,53 (d); (39,5)
	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{CH}}_3$	2,44 (d); (12,0)	2,43 (d); (12,0)

Lösungsmittel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, chem. Verschiebung in ppm, positives Tieffeld von TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) bzw. 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. (<sup>31</sup>P), Kopplungskonstanten <sup>n</sup>P...X (in Klammern) in Hz.

#### Literatur

- 1) K. Issleib, Phosphorus and Sulfur 2, 219 (1976).
- 2) K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Letters 1978, 441.
- 3) K. Issleib und R. Vollmer, Z. Chem. 18, 451 (1978).
- 4) H. Oehme und E. Leibring, Tetrahedron Letters 1980, 1141.
- 5) H.P. Lankelma und P.X. Sharnoff, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2654 (1931).
- 6) K. Issleib, H.-U. Brünner und H. Oehme, Organometal. Chem. Syn. 1, 161 (1970/71).
- 7) K. Issleib und R. Vollmer, Publikation in Vorbereitung.

(Received in Germany 23 June 1980)