

1.3-BENZTHIAPHOSPHOLE

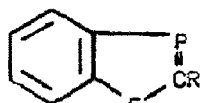
K. Issleib und R. Vollmer

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg, Halle/Saale, DDR

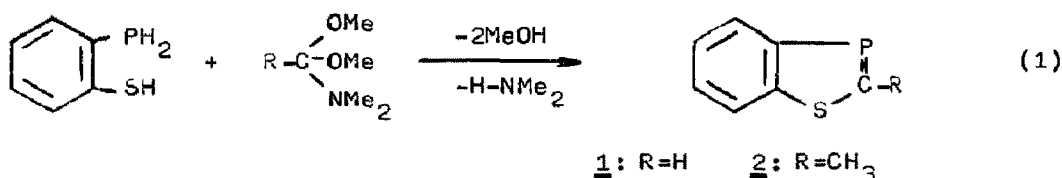
ABSTRACT. *o*-Thiophenylphosphine react with carboxylic ester amide acetals or benzaldehyde to give 1.3-benzothiaphospholes. The nmr data of the compounds are discussed.

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

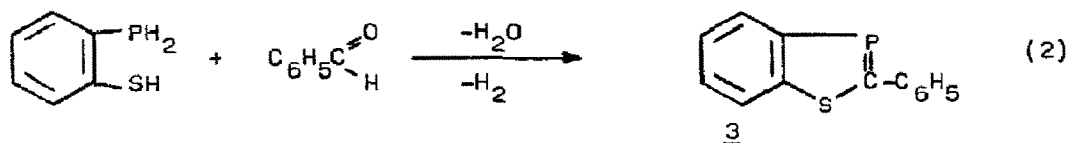


E: NH, S, O

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 LiAlH₄ gewinnen ³⁾. 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 ⁴⁾, 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.

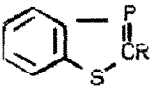
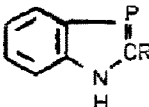


In seinem Reaktionsverhalten gegenüber Benzaldehyd entspricht A dem *o*-Aminothiophenol, das ebenso zu 2-Phenyl-1.3-benzthiazol ⁵⁾ führt, sich aber vom

o-Aminophenylphosphin unterscheidet, da hier zunächst das 1.3-Benzazaphospholin ⁶⁾ als Zwischenstufe entsteht, was sich dann in das 1.3-Benzazaphosphinol überführen läßt ⁷⁾. 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 ¹H-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 indifferentes Reaktionsverhalten gegenüber anderen Agenzien.

Tabelle: Vergleich der NMR-Daten von 1-3 und 1.3-Benzazaphospholen ²⁾

			
³¹ 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
¹³ C-NMR	$\underline{\text{P}}=\underline{\text{C}}-\text{H}$	158,0; (53,6)	159,5; (52,6)
¹ 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 C₆H₆ bzw. C₆D₆, chem. Verschiebung in ppm, positives Tieffeld von TMS (¹H, ¹³C) bzw. 85-proz. H₃PO₄ ext. (³¹P), Kopplungskonstanten ⁿP...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)