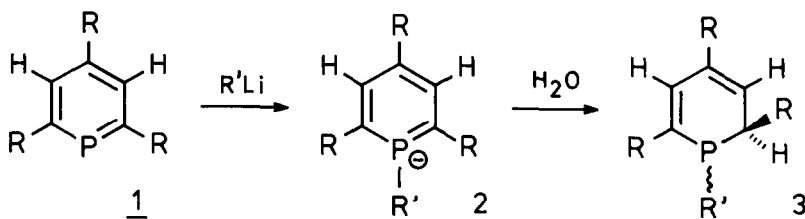


1-HETEROARYL-1-ALKOXY (ALKYL)- $\lambda^5$ -PHOSPHORINE  
1-FERROCENYL-1-ALKOXY (ALKYL)- $\lambda^5$ -PHOSPHORINE

G. Märkl\*, C. Martin und W. Weber  
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Summary: The synthesis of 1-heteroaryl- and 1-ferrocenyl-1.2-dihydrophosphorines and of the corresponding title compounds is described.

Die Elektrophilie des 3-bindigen Phosphors, K.Z.2 in den  $\lambda^3$ -phosphorinen 1 kommt in deren Reaktion mit Lithiumorganyleen R'Li [1-4] zu den tiefroten bis grünen ambidenten 1-R-Phosphorinyl-anionen 2 mit Elektronendenz am Phosphor zum Ausdruck. Die Anionen 2 sind wertvolle Zwischenstufen [5], ihre Hydrolyse liefert die 1.2-Dihydrophosphorine 3:

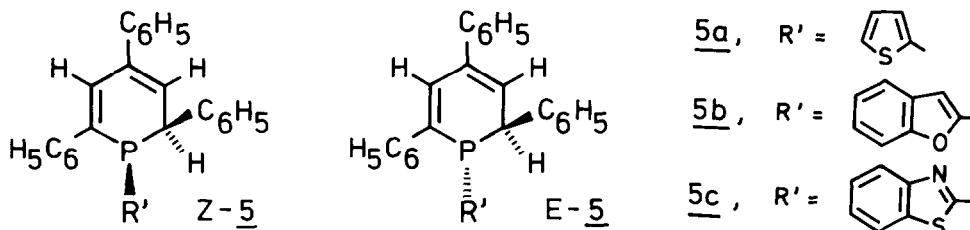


Die Reaktivität von 1 nimmt mit zunehmender Arylsubstitution (R=Aryl) zu, ihre Umsetzung mit R'Li zu 2 bzw. 3 ist zudem von den  $pK_s$ -Werten der korrespondierenden Säuren R'-H abhängig.

Während 2.4.6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin 1, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mit Li-Organyleen sehr schwacher CH-Säuren ( $pK_s > 20$ ), z.B. R'= H<sub>5</sub>C<sub>6</sub><sup>-</sup>, n-Bu-[1], t-Bu-[2], H<sub>3</sub>C-[3,4] glatt reagiert, werden für R'= 9-Fluorenyl-, Pentachlorphenyl-, 2.2-Dichlorvinyl-, trans-1.2-Dichlorvinyl-, Phenylethinyl- ( $pK_s > 20$ ) keine Dihydrophosphorine 3 erhalten [6].

Die Tatsache, daß in diesen Fällen das Phosphorin praktisch quantitativ zurückerhalten wird - obwohl auch hier farbige Lösungen entstehen, die für die Bildung von 2 sprechen - läßt auf Gleichgewichte 1  $\rightleftharpoons$  2 schließen, die weitgehend auf der Seite des  $\lambda^3$ -Phosphorins liegen. Ein thermischer Zerfall von 3 zu 1 unter sehr milden Bedingungen kann aber z.Zt. nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Wir untersuchten nunmehr die Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin mit metallierten Heteroaromaten. 2-Thiophenyl-lithium [7], 2-Benzofuryllithium [8] und 2-Benzo-1.3-thiazyl-lithium [9] reagieren mit 1,  $R=C_6H_5$  in Ether oder Tetrahydrofuran augenblicklich zu tiefblauroten bis grünen Lösungen der Anionen 2, deren Hydrolyse in 42-65-proz. Ausbeute die in 1-Stellung Heteroaryl-substituierten farblos kristallinen 1.2-Dihydrophosphorine 5 liefert:



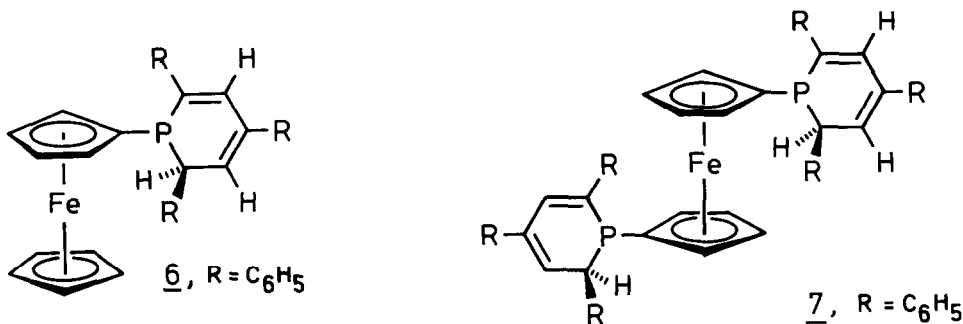
Wegen der Chiralitätszentren in 1- und 6-Stellung sind die Dihydrophosphorine 5 als Gemische zweier diastereomerer Enantiomerenpaare E/Z-5 zu erwarten; die scharfen Schmelzpunkte der isolierten Produkte sprechen dafür, daß ein Enantiomerenpaar bevorzugt gebildet wird, die Stereochemie der isolierten Dihydrophosphorine 5 ist noch nicht bekannt.

| <u>5</u><br>R'                    | Ausb.<br>[%] | Schmp.<br>[°C] | UV-Spektrum x)<br>$\lambda_{max}$ [nm], ( $\epsilon$ ) | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , ppm)   |
|-----------------------------------|--------------|----------------|--|---|
| <u>5a</u><br>$\alpha$ -Thiophenyl | 65           | 108-<br>109    | 320 (10.700)<br>255 (34.400)<br>231 (32.900)           | Aryl-H, Heteroaryl-H, H <sup>3</sup> : 6.60-7.85 (m); H <sup>5</sup> : 5.95-6.16 (m), H <sup>6</sup> : 3.90-4.30 (d,d), J <sub>P,H</sub> = 14 Hz, J <sub>H,H</sub> = 3 Hz                   |
| <u>5b</u><br>$\alpha$ -Benzofuryl | 56           | 136            | 319 (11.900)<br>291 (15.500)<br>257 (39.400)           | Aryl-H, Heteroaryl-H, H <sup>3</sup> : 6.70-7.85 (m); H <sup>5</sup> : 6.08-6.22 (m); H <sup>6</sup> : 4.17 (dd), J <sub>P,H</sub> = 15 Hz, J <sub>H,H</sub> = 3 Hz                         |
| <u>5c</u><br>Benzthiazolyl        | 42           | 146-<br>148    | 315 (sh)<br>(15.000)<br>258 (39.000)                   | Aryl-H, Heteroaryl-H, H <sup>3</sup> : 7.00-8.17 (m); H <sup>5</sup> : 6.12-6.38 (m); H <sup>6</sup> : 4.32 (dd), J <sub>P,H</sub> = 15 Hz, J <sub>H<sup>5</sup>,H<sup>6</sup></sub> = 3 Hz |

x) in Cyclohexan

Die Massenspektren von 5 zeigen weitgehend gleichartige Fragmentierungsschemata:  $[M-H]^+ \equiv 1R'$ -Phosphorinium-radikalkation;  $[M-R'H]^+$ , m/e = 324  $\equiv$  Phosphorinradikalkation;  $[M-R'PH]^+$ , m/e = 293;  $[R'CHC_6H_5]^+$ , basepeak;  $[C_{16}H_{12}P]^+$ , m/e = 235  $\equiv$  Diphenylphospholradikalkation.

Während 1,  $R=C_6H_5$  auch mit Cyclopentadienyl-lithium ( $pK_s = 15$ ) nicht reagiert, liefert die Umsetzung mit Ferrocenyllithium [10] und 1.1'-Dilithiumferrocen [11] in THF augenblicklich tief smaragdgrüne Lösungen der Anionen 2 und nach der Hydrolyse die kristallinen orangen bzw. gelben 1-Ferrocenyl-1.2-dihydrophosphorine 6 und 7:



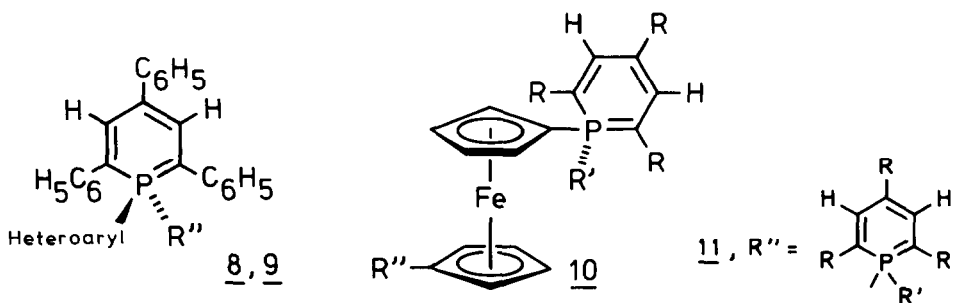
Die Massenspektren von 6 und 7 bestätigen die Phosphino- und Bisphosphinoferrocenstruktur; in 6 ist  $[Cp_2Fe]^+$ ,  $m/e = 186$ , in 7 das Phosphorinradikalkation,  $m/e = 324$  basepeak ( $[Cp_2Fe]^+$  (35%)).

6, Ausb. 39%; Schmp.  $161-162^\circ C$ ; UV (Cyclohexan): 420 (560), 312 (6.900), 254 (21.200), 231 nm (21.400).

7, Ausb. 84%; Schmp.  $193^\circ C$ ; UV (Cyclohexan): 410 (1.800); 310 (21.200); 256 (56.900); 233 (60.700).

1.1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocene wurden in der Literatur bereits beschrieben, sie werden sowohl aus 1.1'-Dilithiumferrocen [12] wie über die Friedel-Crafts-Reaktion von Ferrocen mit Halogenphosphinen [13] dargestellt.

Sowohl die 1-Heteroaryl-1.2-dihydrophosphorine 5 wie die Ferrocenyl-1.2-dihydrophosphorine 6, 7 reagieren mit  $Hg(OAc)_2/CH_3OH$  [14] unter oxidativer Alkoxylierung zu den  $\lambda^5$ -Phosphorinen 8, 9 bzw. 10 und 11:



8,  $R''=OCH_3$ ;  $OC_6H_6$   
9,  $R''=CH_3$ ;

$R=C_6H_5$ ; 10a,  $R'=OC_2H_5$ ,  $R''=H$ ;  
11a,  $R'=OC_2H_5$ ; 11b,  $R'=CH_3$ .

| Verbindung  | Ausb. [%] | Schmp. [°C] | UV-Spektrum $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )             | $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  |
|---|-----------|-------------|--|---|
| <u>8a</u><br>$\alpha$ -Thiophenyl<br>$\text{R}''=\text{OCH}_3$          | 64        | 149-<br>150 | 421 (5.500)<br>316 (7.000)                                   | $\text{H}^3, \text{H}^5$ : 7.88 (d), $J_{\text{P,H}} = 33$ Hz; Aryl-H, Heteroaryl-H: 6.80-7.60 (m); $\text{OCH}_3$ : 3.43 (d), $J_{\text{P,H}} = 14$ Hz |
| <u>8b</u><br>$\alpha$ -Benzofuryl<br>$\text{R}''=\text{OC}_6\text{H}_5$ | 41        | 158-<br>160 | -  | $\text{H}^3, \text{H}^5$ : 7.97 (d), $J_{\text{P,H}} = 34$ Hz; Aryl-H, Heteroaryl-H: 6.80-7.70 (m)  |
| <u>11a</u><br>$\text{R}''=\text{OC}_2\text{H}_5$                        | 68        | 209-<br>210 | 436 (31.700)<br>329 (39.300)<br>257 (40.600)<br>231 (56.100) | Aryl-H, $\text{H}^3, \text{H}^5$ : 7.07-8.25 (m); $\text{fc-H}$ , $\text{OCH}_2$ : 3.07-3.97  |

Die  $1\text{R}'$ -Phosphorinylianionen 2,  $\text{R}' = \text{Heteroaryl}$  bzw. Ferrocenyl können thermodynamisch kontrolliert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  direkt zu den orangeroten 1-Methyl-1-heteroaryl- $\lambda^5$ -phosphorinen bzw. gelben 1-Methyl-1-ferrocenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen, z.B. 9a, Heteroaryl = Thiophenyl,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$  und 11b,  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$  alkyliert werden.

9a, Ausb. 77%, Schmp. 153-154 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Aryl-H, Heteroaryl-H,  $\text{H}^3, \text{H}^5$ : 6.80-8.00 (m);  $\text{CH}_3$ : 2.03 (d),  $J_{\text{P,H}} = 13.5$  Hz.

11b, Ausb. 47%; Schmp. 139-142 °C; UV (Cyclohexan): 496 (8.600), 347 (16.200), 230 nm (25.100).

Die in 4-Stellung monoalkyl(aryl)-substituierten  $\lambda^3$ -Phosphorine reagieren zwar mit Li-Heteroarylen wie mit Li-Arylen zu den 1.2-Dihydrophosphorinen analog 1  $\rightarrow$  3, die oxydative Alkoxylierung liefert die entsprechenden  $\lambda^5$ -Phosphorine aber nur in Spuren.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew.Chem.* 75, 475 (1967). [2] K.H. Heier, Dissertation, Universität Regensburg, 1972. [3] J.J. Daly, G. Märkl, *Chem.Comm.* 1966, 1057; A. Merz, Dissertation Würzburg, 1967. [4] A. Ashe III, T.W. Smith, *Tetrahedron Lett.* 1977, 407. [5] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3611. [6] Dissertation C. Martin, 1974, Universität Regensburg; [7] H. Gilman, D.A. Shireley, *J.Am.Chem.Soc.* 71, 1870 (1949). [8] H. Gilman, J.W. Morton Jr., *Org.Reactions* 8, 258 (1954). [9] H. Gilman, J.A. Beel, *J.Am.Chem.Soc.* 71, 2328 (1949). [10] D. Seyferth, H.P. Hofmann, R. Burton, J.F. Helling, *J. Inorg.Chem.* 1 (2), 227 (1962). [11] M.D. Rausch, D.J. Ciappenelli, *J. Organometal.Chem.* 10, 127 (1967). [12] G.P. Sollott, H.E. Mertwoy, S. Portnoy, J.L. Snead, *J.Org.Chem.* 28, 1090 (1963). [13] J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merril, J.C. Smart, *J.Organometal.Chem.* 27, 241 (1971). [14] K. Dimroth, *Fortschritte der Chem. Forschung*, Band 38, 1973; Springer-Verlag.

(Received in Germany 19 January 1981)