

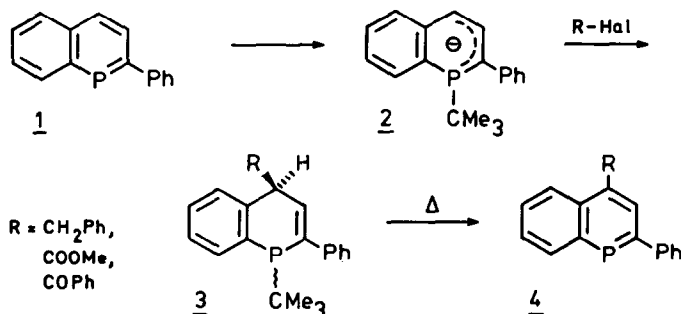
λ^5 -PHOSPHORINYLCARBONESTER - λ^5 -PHOSPHORINYLKETONE -
 λ^3 -PHOSPHORINYLKETONE

G. Märkl* und K. Hock

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

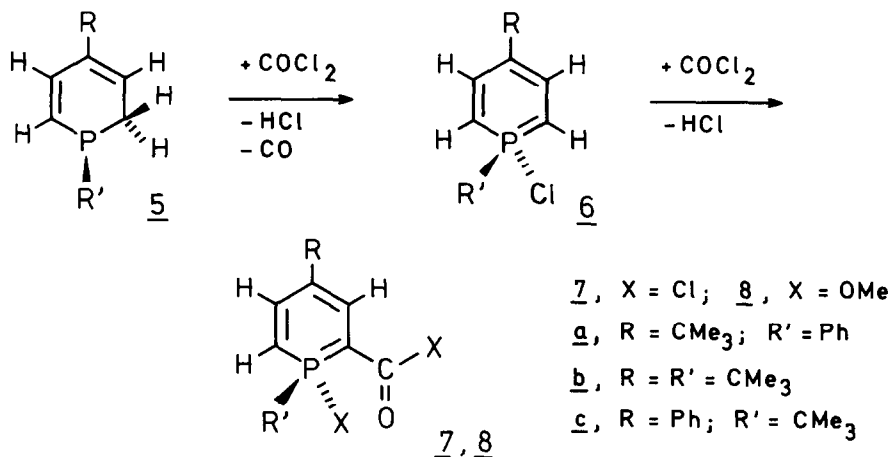
1-tert-Butyl-1-chloro-4-R(3-R)- λ^5 -phosphorins can be acylated with phosgene or acidhalides to give the title compounds.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von 4-Alkyl- und 4-Acyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalinen 4 durch Alkylierung bzw. Acylierung des nucleophilen 1-tert-Butyl-1-phosphanaphthalinylanions 2 (Umsetzung von 1 mit tert-Butyllithium) zu den 1,4-Dihydrophosphanaphthalinen 3 und anschließende Thermolyse ¹⁾. Nach diesem AE-Mechanismus über die Phosphorinylianionen 2 bzw. Dihydrophosphorine 3 gelingt auf indirektem Wege die elektrophile Alkylierung und Acylierung der λ^3 -Phosphorine:



Inzwischen fanden wir, daß auch die λ^5 -Phosphorine mit freien Ylidpositionen (in 2,4- oder/und 6-Stellung) der elektrophilen Substitution, z.B. der Kupplung mit Diazoniumsalzen ²⁾, dem H/D-Austausch ³⁾ oder der Chlorierung ⁴⁾ nach einem AE-Mechanismus zugänglich sind. Bei guten Abgangsgruppen am Phosphor lassen sich aus den substituierten λ^5 -Phosphorinen thermolytisch die substituierten λ^5 -Phosphorine darstellen ⁴⁾.

Wir konnten jetzt zeigen, daß bei der Umsetzung von 4-tert-Butyl-1-phenyl-1,2-dihydrophosphorin 5a in benzolischer Lösung mit Phosgen in Gegenwart von Triethylamin bei 0-5 °C das 4-tert-Butyl-1-chlor-1-phenyl- λ^5 -phosphorin-2-carbonsäurechlorid 7a entsteht. Da die 1-tert-Butyl-4-R-1,2-dihydrophosphorine 5b,c unter den gleichen Bedingungen nur die λ^5 -Phosphorine 6b,c und erst in siedendem Benzol die Säurechloride 7b,c liefern (die nach Umsetzung mit Na-methanolat als 1-tert-Butyl-1-methoxy- λ^5 -phosphorin-2-carbonsäuremethylester 8b,c isoliert werden), ist es wahrscheinlich, daß die Carbonsäurechloride 7 durch Acylierung der nucleophilen λ^5 -Phosphorine 6 nach einem AE-Mechanismus gebildet werden. Diese Annahme wird durch die Acylierung der auf anderem Wege dargestellten λ^5 -Phosphorine 6 mit Phosgen zu 7 bestätigt:



7a, gelbe Kristalle, Schmp. 86 °C, Ausb. 72 %; MS (70 eV); M⁺, m/e = 326 (34 %); [M⁺·CH₃]⁺, 311 (100 %); [M⁺·Cl]⁺, 291 (28 %); IR (CCl₄); ν(CO) = 1690 cm⁻¹.

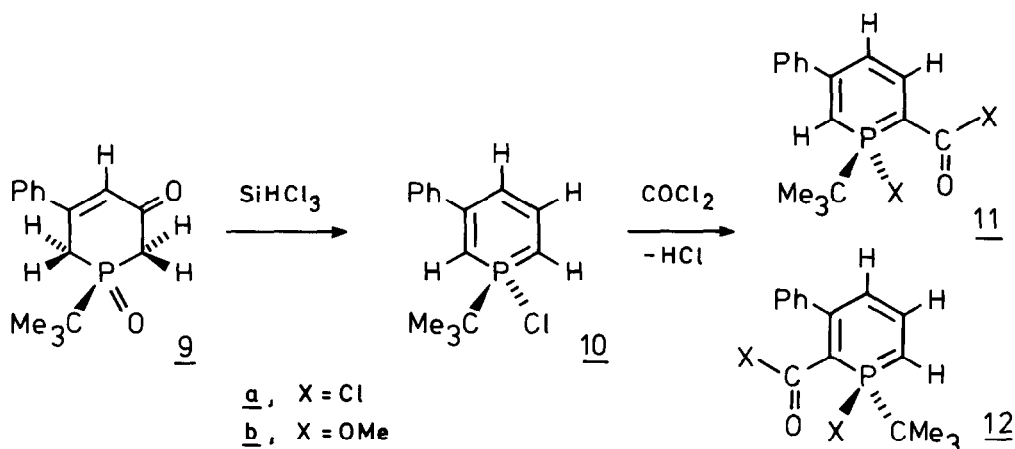
8a, farbloses Öl (Chromatographie an Kieselgel), Ausb. 51 %; MS, M⁺ = 318 (24 %); [M⁺·CH₃]⁺, 303 (100 %); IR (Film); ν(CO) = 1680 cm⁻¹; UV (Ethanol), λ_{max} (ε): 380 (8300); 320 (2800) sh; 212 (31800).

8b, farbloses Öl, Sdp. 90 °C/O.05; Ausb. 44 %; MS, M⁺ = 298 (32 %); [M⁺·CH₃]⁺, 283 (100 %); [M⁺·OCH₃]⁺, 267 (10 %); IR (Film), ν(CO) = 1675 cm⁻¹; UV: 385 (10000); 244 (2400) sh; 216 (19800).

8c, farbloses Öl, Sdp. 100 °C/O.01; Ausb. 35 %; MS, M⁺ = 318 (100 %); [M⁺·OCH₃]⁺, 287 (11 %); [M⁺·C₄H₉]⁺, 261 (96 %); UV: 348 (7800); 290 (15600); 235 (18600); ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃); δ(ppm), H³: 8.12; H⁵: 7.76; H⁶: 5.25; J(Hz); P/H³ = 28.2; P/H⁵ = 33.1; P/H⁶ = 9.86; H³/H⁵ = 2.55; H³/H⁶ = 0.35; H⁵/H⁶ = 11.7; CMe₃: 1.26 (d),

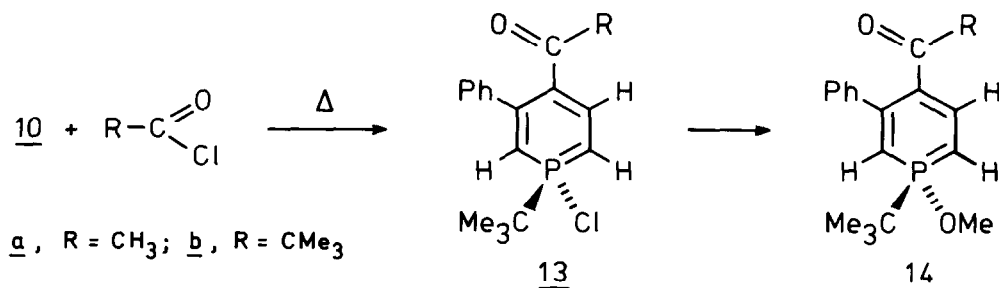
$J_{P/H} = 17.4 \text{ Hz}$; $P-OCH_3$: 3.20 (d), $J_{P/H} = 13.2 \text{ Hz}$; $COOCH_3$: 3.79 (s).

Die Phosgen-Acylierung von 1-Chlor- λ^5 -phosphorinen scheint allgemein anwendbar zu sein. Das durch Umsetzung von 9 mit Silikochloroform glatt zugängliche λ^5 -Phosphorin 10 ⁵⁾ reagiert mit Phosgen in siedendem Benzol zu dem - wegen der unsymmetrischen Struktur von 10 erwarteten - Gemisch der Säurechloride 11a und 12a, das nach Umsetzung mit Na-methanolat als Gemisch der Methylester 11b und 12b isoliert wurde:



Die Acylierung der λ^5 -Phosphorine gelingt auch mit Carbonsäurechloriden. Während z.B. die Umsetzung von 10 mit Säurechloriden unter Friedel-Crafts-Bedingungen (mit $AlCl_3$) nicht gelingt, reagiert 10 direkt und unkatalysiert in siedenden Säurechloriden.

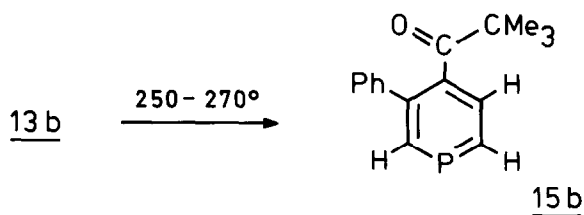
Mit Acetylchlorid bzw. Pivaloylchlorid entstehen - im Hinblick auf die Bildung von 11a und 12a überraschend - regiospezifisch ausschließlich die 4-Acyl-1-tert-butyl-1-chlor-3-phenyl- λ^5 -phosphorine 13, die nach Umsetzung mit Natriummethanolat als die 1-tert-Butyl-1-methoxyderivate 14 isoliert werden:



14a, schwach gelbe Kristalle, Schmp. 72-73 °C, Ausb. 48 %; MS, M^{+} , 302 (86 %); $[M-\cdot CH_3]^+$, 287 (58 %); $[M-\cdot C_4H_9]^+$, 245 (100 %); IR, $\nu(CO) = 1650\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm), H^2 : 4.82; H^5 : 8.32; H^6 : 4.94; J(Hz); $P/H^2 = 11.0$; $P/H^5 = 34.0$; $P/H^6 = 11.0$; $H^5/H^6 = 10.0$; $H^2/H^6 = 4.0$; $H^2/H^5 = 0.60$; $COCH_3$: 1.82 (s); $P-OCH_3$: 3.20 (d), $J_{P/H} = 13\text{ Hz}$; CMe_3 : 1.18 (d), $J_{P/H} = 16\text{ Hz}$.

14b, schwach gelbes Öl, Ausb. 52 %; IR $\nu(CO) = 1640\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm); H^2 : 4.72; H^5 : 7.62; H^6 : 4.81; J(Hz); $P/H^2 = 11.3$; $H^5/H^6 = 33.6$; $P/H^6 = 9.96$; $H^5/H^6 = 11.0$; $H^2/H^6 = 4.10$; $H^2/H^5 = 5.40$; $COCMe_3$: 1.00 (s); $P-OCH_3$: 3.14 (d), $J_{P/H} = 12.7\text{ Hz}$; $P-CMe_3$: 1.19 (d), $J_{P/H} = 16.8\text{ Hz}$; UV (Ethanol): 325 (5700); 248 (8700).

Im Gegensatz zu den von F. Mathey ⁶⁾ beschriebenen acylierten 1,2-Dihydrophosphorinen, die bei der Thermolyse ein nicht charakterisierbares Gemisch von λ^3 -Phosphorinen liefern, lassen sich die 4-Acyl-1-tert-butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine 13 eindeutig zu den λ^3 -Phosphorinylketonen 15 thermolysieren:



15b wird durch Säulenchromatographie (Merck Lobar Si 60, 4.5 mm, Porasil 10 μ , Laufmittel n-Hexan) rein erhalten.

15b, Schmp. 48-50 °C; MS (70 eV); M^{+} , $m/e = 256$ (16 %); $[M-\cdot C_4H_9]^+$, 199 (100 %); $[199-HCO]^+$, 170 (28 %). 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm), H^2 : 8.73; H^6 : 8.73; H^4 : 7.64; CMe_3 : 0.84; C_6H_5 : 7.03-7.40 ppm. J(Hz): $P/H_2 = 36.7$; $P/H^6 = 37.1$; $P/H^4 = 8.58$; $H^5/H^6 = 10.9$; $H^2/H^6 = 2.64$; UV (Ethanol): 302 (500); 238 (13500); IR (KBr), $\nu(CO) = 1680\text{ cm}^{-1}$; ^{31}P -NMR ($CDCl_3$), $\delta = 206.9\text{ ppm}$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl u. K.H. Heier, *Angew. Chem.* **84**, 1067 (1972); *Int.Ed.Engl.* **11**, 1017 (1972); G. Märkl u. K.H. Heier, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4501.
- [2] G. Märkl u. R. Liebl, *Synthesis* **1978**, 846; G. Märkl, H. Hock u. L. Merz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl u. D.S. Stephenson, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 870.
- [4] G. Märkl u. K. Hock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 2645.
- [5] G. Märkl, K. Hock u. D. Matthes, *Chem. Ber.* **116**, 445 (1983).
- [6] J.-M. Alcaraz, E. Dechamps u. F. Mathey, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.

(Received in Germany 22 July 1983)