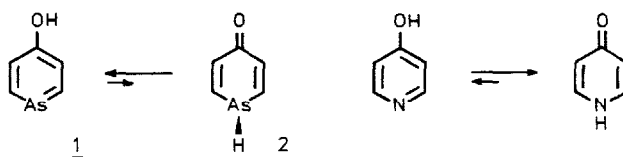


### 3-HYDROXY- $\lambda^3$ -PHOSPHININE - 2-HYDROXY- $\lambda^3$ -PHOSPHININE

G. Märkl\* und A. Kallmünzer  
Institut für Organische Chemie der Universität,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Summary: The title compounds are prepared by Diels-Alder reactions of 1,3-dienes or  $\alpha$ -pyrones with phosphaaalkenes and phosphaaalkynes. 2-Hydroxyphosphabenzene is a real heterocyclic phenol .

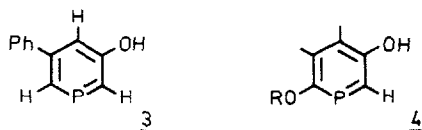
4-Hydroxyarsinin 1 [1] ist ein echtes heterocyclisches Phenol, dessen zu 1 tautomeres "Arsapyridon" 2 nicht nachgewiesen werden kann:



Völlig verschieden hiervon liegen die 2- und 4-Hydroxypyridine ausschließlich als tautomere 2- bzw. 4-Pyridone vor [2], die nach A. Katritzky [3] aromatische mesomere Systeme ausbilden. Die Arsacyclohexadienone sind - wegen ihrer pyramidalen Arsinstruktur - hierzu nicht befähigt.

Aus diesem Grunde war die Frage interessant, welche tautomeren Formen die 2- bzw. 4-Hydroxyphosphinine bevorzugen.

Von den Hydroxy- $\lambda^3$ -phosphininen sind bislang nur das totalsynthetisch aufgebaute 3-Hydroxy-5-phenylphosphinin 3 [4] und die durch Umsetzung von Carbenkomplexen mit  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  zugänglichen Systeme 4 [5] beschrieben worden:

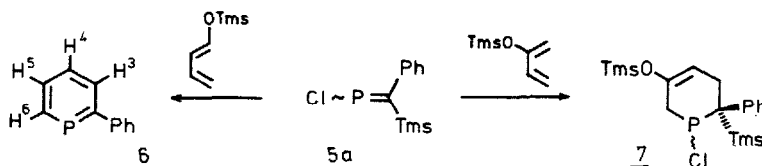


Da das Heterophenol 3 säure- und basenkatalysiert in Methanol der Ringöffnung zu einem ungesättigten Phosphonsäureester unterliegt [4],

steht auch die Chemie der 3-Hydroxy- $\lambda^3$ -phosphinine noch zur Diskussion.

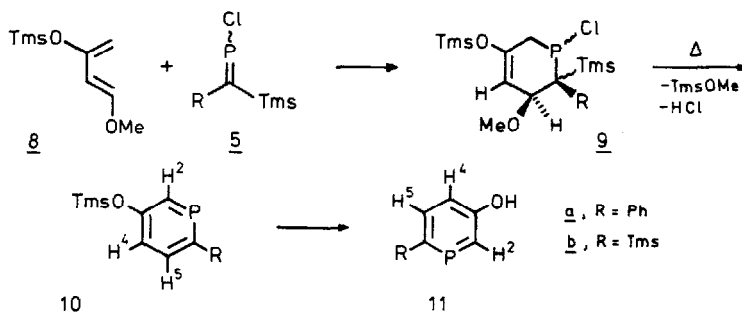
Wir berichten zunächst über die Synthese von Hydroxy- $\lambda^3$ -phosphininen durch Diels-Alder-Reaktion von Phosphaalkenen mit geeignet funktionell substituierten, offenkettigen 1,3-Dienen.

1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen 5a reagiert glatt mit 1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien in Benzol bei 25 °C, die destillative Aufarbeitung liefert direkt das 2-Phenyl- $\lambda^3$ -phosphinin 6 [6], Ausb. 35 %, Schmp. 44-44.5 °C (Sdp. 80-95 °C / 10<sup>-2</sup> Torr), <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>), H<sup>6</sup>: 8.80 ppm (ddd, <sup>2</sup>J(P/H)= 39.3 Hz, <sup>3</sup>J(H/H)= 9.9 Hz, <sup>4</sup>J(H/H)= 1.3 Hz); <sup>31</sup>P-NMR,  $\delta$ = +202.3 ppm:



2-Trimethylsiloxy-1,3-butadien bildet mit 5 die Tetrahydrophosphinine 7, die nicht zur spontanen Aromatisierung befähigt sind (durch Br<sub>2</sub>-Addition und 2-fache Dehydrobromierung gelingt die Überführung von 7 in 10a [7]).

Mit dem Danishefsky'schen 1,3-Dien 8 [8] erhält man mit 5a ebenso wie mit dem 1-Chlor-2,2-bis(trimethylsilyl)phosphaethen 5b bei der destillativen Aufarbeitung (durch Eliminierung von TmsOMe und HCl) spontan die 3-Trimethylsiloxy- $\lambda^3$ -phosphinine 10:



Die Isolierung von 10 spricht für die regioselektive Cycloaddition zu 9, wahrscheinlicher ist aber, daß die zu 9 Regioisomeren zwar auch gebildet werden, aber nicht zur thermischen Aromatisierung zu den zu 10 isomeren 4-Trimethylsiloxy- $\lambda^3$ -phosphininen befähigt sind.

Durch Methanolyse von 10 werden die 3-Hydroxy- $\lambda^3$ -phosphinine 11 erhalten, die im Vergleich zu 3 relativ stabil sind.

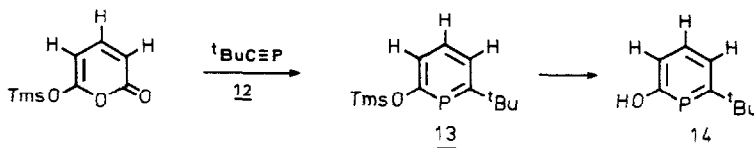
10a, Ausb. 28 %, hellgelbes Öl, Sdp. 130-150 °C/10<sup>-2</sup> Torr; <sup>1</sup>H-NMR, H<sup>2</sup>: 8.05 (dd, <sup>2</sup>J(P/H)= 36.5 Hz, <sup>4</sup>J(H/H)= 2.5 Hz); H<sup>4</sup>: 7.07 (m); H<sup>5</sup>: 7.96 (dd, <sup>3</sup>J(P/C)= 5.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup>)= 9.2 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CHCl<sub>3</sub>), δ= +207.0 ppm; MS (70 eV), M<sup>+</sup>, m/z= 260 (100%), [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 245 (57%); [M-TmsOH]<sup>+</sup>, 170 (30%).

10b, Ausb. 33%, schwach gelbes Öl, Sdp. 110-120 °C/10<sup>-2</sup> Torr; <sup>1</sup>H-NMR, H<sup>2</sup>: 8.01 (dd, <sup>2</sup>J(P/H)= 34.3 Hz); H<sup>4</sup>: 8.02 (ddd, <sup>4</sup>J(P/H<sup>4</sup>)= 4.2 Hz; <sup>4</sup>J(H<sup>2</sup>/H<sup>4</sup>)= 2.1 Hz); H<sup>5</sup>: 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(P/C)= 10.5 Hz; J(H<sup>3</sup>/H<sup>4</sup>)= 8.80 Hz).

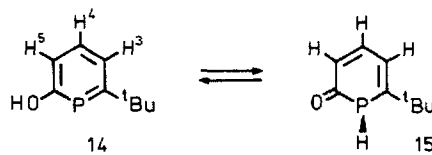
11a, Ausb. 85 %, Schmp. 102-103 °C (aus Petrolether) farblose Nadeln; <sup>1</sup>H-NMR, H<sup>2</sup>: 7.96 (dd, <sup>2</sup>J(P/H)= 34.9 Hz, <sup>4</sup>J(H/H)= 2.8 Hz); H<sup>4</sup>: 7.06 (ddd, <sup>4</sup>J(P/H<sup>4</sup>)= 2.8 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup>)= 9.3 Hz); H<sup>5</sup>: 7.95 (dd, <sup>3</sup>J(P/H)= 5.5 Hz); <sup>31</sup>P-NMR: +207.7 ppm; IR (KBr), ν(OH)= 3200 cm<sup>-1</sup>; MS, M<sup>+</sup>, m/z= 188 (100%), [M-OH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 170 (30%), [M-COH]<sup>+</sup>, 159 (10%); UV (EtOH), λ<sub>max</sub>= 282 nm (12.150), 238 (20.100); im Alkalischen: 348 nm, 243 nm.

11b, Ausb. 45%, farbloses Öl, in der Kälte kristallisierend; <sup>1</sup>H-NMR, H<sup>2</sup>: 8.00(dd, <sup>2</sup>J(P/H)= 34 Hz, <sup>4</sup>J(H/H)= 3 Hz); H<sup>4</sup>: 7.00 (ddd, <sup>3</sup>J(P/C)= 11 Hz, <sup>3</sup>J(H/H)= 13 Hz); H<sup>5</sup>: 8.00 (dd, <sup>3</sup>J(P/H)= 6.2 Hz); IR (KBr), ν(OH)= 3300 cm<sup>-1</sup>;

Der Zugang zu den 2-Hydroxy-λ<sup>3</sup>-phosphininen eröffnet sich durch die zuerst von M. Regitz [9] beschriebene Umsetzung von α-Pyronen mit tert-Butylphosphaethin 12. 6-Trimethylsiloxy-α-pyron reagiert mit 12 (Rkt.zeit 48h, 120-130 °C) regioselektiv als Ergebnis einer Minimierung der sterischen Hinderung im Übergangszustand zum 2-Trimethylsiloxy-λ<sup>3</sup>-phosphinin 13:



Durch Methanolyse (30 min 50 °C, 1h R.T.) von 13 erhält man 2-Hydroxy-6-tert-butyl-λ<sup>3</sup>-phosphinin 14 als ersten Vertreter der 2-Hydroxy-λ<sup>3</sup>-phosphinine. Das zu 14 tautomere 2-Phosphapyridon 15 kann nicht nachgewiesen werden:



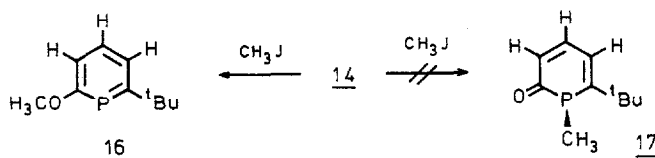
In Analogie zum 4-Hydroxy-λ<sup>3</sup>-arsinin liegt also auch das 2-Hydroxy-λ<sup>3</sup>-phosphinin - wegen der pyramidalen Phosphinstruktur in den Phosphapyridonen - ausschließlich in der Hydroxy-Form vor, 14 ist ein echtes heterocyclisches Phenol.

13, Ausb. 45%, Sdp. 65-70 °C/10<sup>-3</sup> Torr, farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), OTms: 0.30 (d, J(P/H)= 0.6 Hz); <sup>t</sup>Bu : 1.38 (d, J(P/H)= 1.5 Hz); H<sup>3</sup> : 7.09 (m); H<sup>4</sup> : 7.17 (m, J(H<sup>3</sup>/H<sup>4</sup>)= 8.7 Hz); H<sup>5</sup> : 7.42 (m, J(H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup>)= 8.0 Hz); <sup>31</sup>P-NMR : δ = +166.3 ppm; MS (70 eV), M<sup>+</sup>, m/z= 240 (99%); [M·CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 225 (100%);

14, Ausb. 80%, Schmp. 62-64 °C (aus Petrolether), farblose Nadeln; unlöslich in Wasser, löslich in 2N NaOH; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); <sup>t</sup>Bu : 1.46 (d, <sup>4</sup>J(P/H)= 1.5 Hz); -OH : 5.61 (s); H<sup>3</sup> : 7.17 (ddd, <sup>3</sup>J(P/H)= 3.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>/H<sup>4</sup>)= 8.8 Hz); H<sup>4</sup> : 7.42 (m, <sup>4</sup>J(P/H)= 4.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup>)= 8.5 Hz, H<sup>5</sup> : 7.57 (ddd, <sup>3</sup>J(P/H)= 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>3</sup>/H<sup>5</sup>)= 0.6 Hz); MS, M<sup>+</sup>, m/z= 168 (100%); [M·CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 153 (85%), [M-CO]<sup>+</sup>, 140 (7%);

UV (Ethanol), λ<sub>max</sub>= 325 nm (ε = 13.200), 260 (24.500); in alkal. Lösung, λ<sub>max</sub>= 357, 278 nm.

Während 4-Hydroxy-λ<sup>3</sup>-arsinin 1 ein ausgeprägtes ambidentenes Reaktionsverhalten zeigt (mit CH<sub>3</sub>I/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Aceton entsteht das 1-Methyl-1-arsa-cyclohexadien-4-on, mit CH<sub>3</sub>Br/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein 1:1-Gemisch mit dem Methyl-ether), erfolgt die Alkylierung von 14 bereits mit CH<sub>3</sub>I ausschließlich zum 6-Methoxy-λ<sup>3</sup>-phosphinin 16, (Ausb. 7-28%, farbloses Öl, <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz), <sup>t</sup>Bu: 1.50 (d, J(P/H)= 1.5 Hz; H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>: 7.2-7.6 (m)) das Dienon 17 wird nicht beobachtet:



- [1] G. Märkl, H. Baier, S. Heinrich, *Angew. Chem.* **87** (1975) 743, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 710.
- [2] Siehe z.B. R.C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1 John Wiley & Sons, Inc., New York; Chapman & Hall Lim., London 1950, S. 525 ff.
- [3] A.R. Katrizky, L. Lagowsky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1** (1963) 311; A.R. Katrizky, *Chimia* **24** (1970) 134.
- [4] G. Märkl, G. Adolin, F. Kees, G. Zander, *Tetrahedron Lett.* **16** (1977) 3445; G. Grabsch, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1983.
- [5] K.H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem.* **100** (1988) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 713.
- [6] J.-M. Alcaraz, E. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus and Sulfur*, **19** (1984) 45.
- [7] G. Dorfmeister, Dissertation, Universität Regensburg 1987.
- [8] S. Danishefsky, T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7807; S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 400.
- [9] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1484.

(Received in Germany 29 June 1989)