

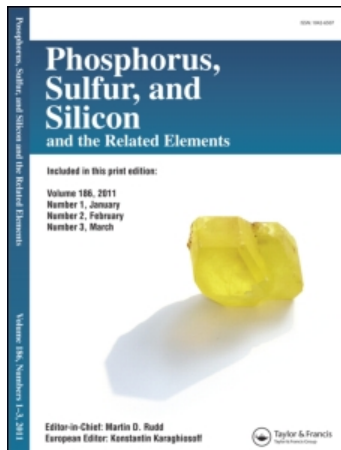
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

2- UND 3-PHOSPHA-9-AZAFLUORENE INDOLO- Λ^5 -PHOSPHORINE

G. Märkl^a; G. Habel^a; H. Baier^a

^a Institut für Chemie der Universität, Regensburg

To cite this Article Märkl, G. , Habel, G. and Baier, H.(1979) '2- UND 3-PHOSPHA-9-AZAFLUORENE INDOLO- Λ^5 -PHOSPHORINE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 3, 257 — 265

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077723

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077723>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

2- UND 3-PHOSPHA-9-AZAFLUORENE INDOLO- λ^5 -PHOSPHORINE

G. MÄRKEL, G. HABEL und H. BAIER

Institut für Chemie der Universität D-8400 Regensburg, Universitätsstraße 31

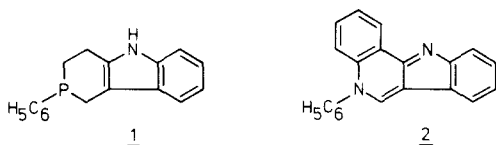
(Received April 26, 1978)

The phenylhydrazones of the 1-phospha-1-oxo-cyclohexen-3-one-4 undergo the Fischer indolisation reaction to give the 2-phospha-9-azafluorenes. Treatment of these hydrazones with trialkyloxoniumsalts results directly in the formation of indoles connected with a λ^5 -phosphorine-ringsystem, the indolo- λ^5 -phosphorines. These λ^5 -phosphorines can be thermolyzed to give the corresponding λ^3 -phosphorines, the indolo- λ^3 -phosphorines. Fischer indolisation of the phenylhydrazone of 1-phospha-1-oxo-cyclohexen-2-on-4 gives the first ψ -indole connected with a phosphacyclohexadiene-ringsystem.

Die Phenylhydrazone der 1-Phospha-1-oxo-cyclohexen-3-one-4 unterliegen der Fischer-Indolisierung zu den 2-Phospha-9-azafluoren. Bei der Umsetzung dieser Hydrazone mit Trialkyloxoniumsalzen entstehen direkt die Indole mit einem anellierten λ^5 -Phosphorinring, die Indolo- λ^5 -phosphorine. Diese λ^5 -Phosphorine können thermolysiert werden zu den entsprechenden λ^3 -Phosphorinen, den Indolo- λ^3 -phosphorinen. Die Fischer-Indolisierung des Phenylhydrazons von 1-Phospha-1-oxo-cyclohexen-2-on-4 führt zum ersten ψ -Indol mit einem angegliederten Phosphacyclohexadien-Ringsystem.

Die Fischer-Indolisierung¹ 6-gliedriger heterocyclischer Cyclanone wird für 4-Piperidone,² für Tetrahydropyran-4-one,³ für Tetrahydrothiopyran-4-one⁴ sowie für das 1-Phenyl-1-phosphacyclohexan-4-on (Phosphorinan-4-on)⁵ in der Literatur beschrieben. In letzterem Falle erhält man das 1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenyl-1-H-phosphorino-[4,3b]-indol⁶ (1,2,3,4-Tetrahydro-3-phospha-9-azafluoren) **1**.

Die 4-Phosphorinanone wie auch die 1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-4-phosphinolone⁷ unterscheiden sich damit von den 1,2,3,4-Tetrahydrochinol-4-onen u.a.,⁸ deren bei der Fischer-Indolisierung entstehende Indoloderivate gleichzeitig eine Dehydrierung zu den aromatischen Systemen der ψ -Indole z.B. **2** erfahren, sie unterscheiden sich auch von den 1-Arsa-cyclohexan-4-onen,⁵ die unter den Bedingungen der Indolbildung zu undefinierten Produkten verharzen.



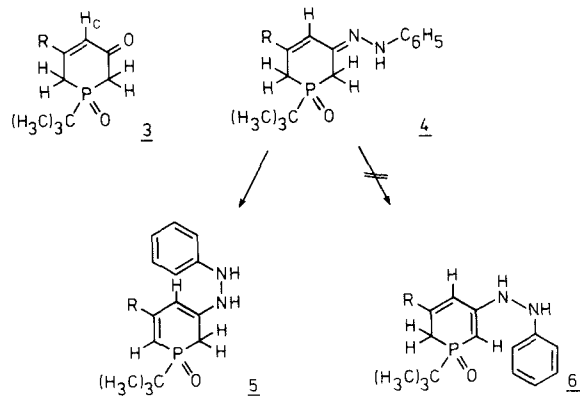
2-PHOSPHA-9-AZAFLUORENE

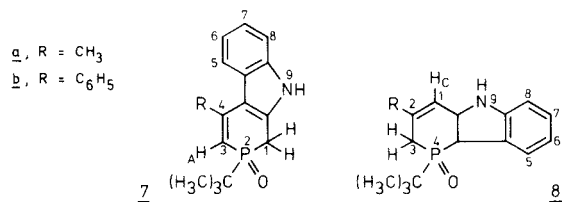
Die von uns kürzlich beschriebenen 1-Phosphacyclohexen-3-one-5 **3**⁹ (**3a**, R = CH₃; **3b**, R =

C₆H₅) gehen ebenfalls die Indol-Cyclisierung ein.

Behandelt man die durch Umsetzung von **3** mit Phenylhydrazin-hydrochlorid/Na-acetat glatt erhältlichen Hydrazone **4** (**4a**, R = CH₃; **4b**, R = C₆H₅) bei 170–180°C mit wasserfreiem ZnCl₂, so erhält man in guten Ausbeuten die Reaktionsprodukte **7** (**7a**, R = CH₃; **7b**, R = C₆H₅), deren analytische Daten für eine Indolbildung sprechen.

Im Gegensatz zu den symmetrischen Phosphorinanonen-4⁵ ist bei den Phosphacyclohexen-3-onen-5 **3** eine alternative Indolisierung entweder zu den angularen Indolen **7** oder zu den linearen Indolen **8** möglich:





Nach den mechanistischen Vorstellungen der Indolcyclisierung¹ heißt dies, daß der Indolbildung zu **7** bzw. **8** im ersten Reaktionsschritt eine Tautomerisierung der Phenylhydrazone **4** entweder zu dem substituierten Hydrazin **5** oder zu **6** vorangeht.

Die spektroskopischen Daten und chemischen Befunde sprechen für die Bildung der 1,2-Dihydro-4-R-2-*tert*-butyl-2-oxo-2-phospha-9-azafluorene **7**.

Die ¹H-nmr-spektroskopische Unterscheidung zwischen den Indolen **7** und **8** ist schwierig. Beide Strukturen besitzen eine zum Phosphinoxidrest benachbarte CH₂-Gruppe, eine Differenzierung kann lediglich das Vinyl-H erlauben, das bei **7** 2-ständig, bei **8** hingegen 4-ständig zum Phosphor ist.

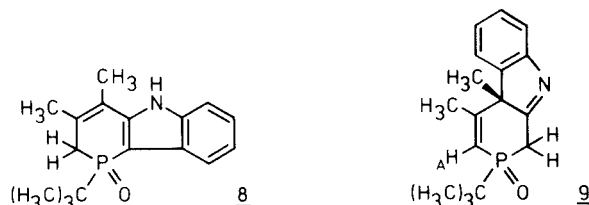
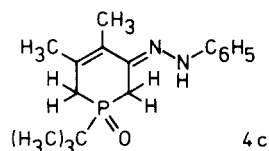
In den ¹H-nmr-Spektren (CDCl₃) von **7** ist die chemische Verschiebung der zur P=O-Gruppe benachbarten CH₂-Gruppe (**7a**, 3,18 ppm (d), *J*_{P/H} = 13 Hz; **7b**, 3,30 ppm (d), *J*_{P/H} = 13 Hz) gegenüber den δ-Werten der CH₂-Gruppen in **3** (**3a**, 2,70 ppm (d), *J*_{P/H} = 12 Hz; **3b**, 2,93 ppm (d), *J*_{P/H} = 12 Hz; **3c**, 3,17 ppm (d), *J*_{P/H} = 13 Hz; **3d**, 3,20 ppm (d), *J*_{P/H} = 13 Hz) in der Tat praktisch lagekonstant; für die CH₂-Gruppe im linearen Indol **8** wären chemische Verschiebungen und P/H-Kopplungskonstanten von vergleichbarer Größenordnung zu erwarten.

Einen deutlichen Hinweis für die Indolstruktur **7** liefert die P/H-Kopplung des vinylständigen Protons H_A (**7a**, 5,46 ppm (d), *J*_{P/H} = 17 Hz; **7b**, 5,73 ppm (d), *J*_{P/H} = 18 Hz). Die große Kopplung von 17–18 Hz ist mit einer ²*J*_{P/H}-Kopplung in **7**, nicht aber mit einer ⁴*J*_{P/H}-Kopplung in **8** vereinbar. So treten z.B. die 4-ständigen Vinylprotonen H_C in **3** als verbreiterte Singulets mit einer ⁴*J*_{P/H}-Kopplung < 4 Hz auf.

Für die Hochfeldverschiebung von H_A in **7** gegenüber H_C in **3** (**3a**, 6,10 ppm (s mit Feinstruktur); **3b**, 6,55 ppm (s mit Feinstruktur)) ist neben dem Verlust des Anisotropieeffekts der C=O-Gruppe die mögliche Konjugation mit der NH-Gruppe verantwortlich.

Die ir-Spektren ebenso wie die uv-Spektren liefern keine Argumente für die alternativen Indolstrukturen **7** oder **8**.

Einen chemischen Hinweis, daß die Phenylhydrazone **4** der Phosphacyclohexen-3-one-5 **3** zu den Indolen **7** und nicht zu **8** cyclisieren, liefert das Phenylhydrazone **4c** des 1-*tert*-Butyl-1-oxo-3,4-dimethyl-1-phospha-cyclohexen-3-ons-5 **3c**¹⁰ mit einer durch eine CH₃-Gruppe blockierten 4-Stellung:



Das Hydrazone **4c** ist zur Cyclisierung zu einem angularen Indol **7** nicht mehr befähigt. Die Umsetzung mit ZnCl₂ liefert unter energischen Bedingungen (200°C, 25 min) in 7–15 proz. Ausb. ein Produkt (Schmp. 204–206°C), bei dem es sich überraschenderweise ebenfalls nicht um das erwartete lineare Indol **8** handelt; die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß das angularare, zu **7** "tautomere" Indol **9** vorliegt.

Im uv-Spektrum (CHCl₃) von **9** liegen die Absorptionsmaxima gegenüber **7a** und **7b** deutlich kurzwelliger. Dies kann dadurch gedeutet werden, daß im Gegensatz zu **9** in **7** das Strukturelement C=C–P=O in die Konjugation des Indolsystems miteinbezogen ist.

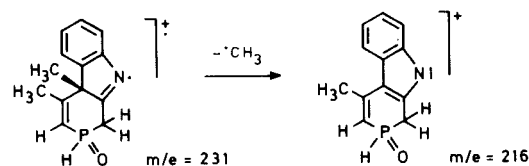
Entsprechend dem Strukturvorschlag **9** zeigt das ¹H-nmr-Spektrum (100 MHz) ein vinylisches Proton H_A bei 6,33 ppm als Dublett mit einer PH-Kopplung ²*J*_{P/H} = 24 Hz, jedes Signal des Dubletts ist durch eine long range-Kopplung mit der zum Phosphor 4-ständigen CH₃-Gruppe zum Quartett aufgespalten (⁵*J*_{H/H} = 1,5 Hz); die Tieffeldverschiebung von H_A gegenüber H_C in **7** resultiert aus der Aufhebung der Konjugation zum Indol-N.

Die CH₂-Gruppe in **9** erscheint als ABX-Spektrum bei 1,90–2,52 ppm (die Schwerpunkte der AB-Teilspektren liegen bei 218 bzw. 228 Hz (100 MHz)), *J*_{AB} = 16 Hz. Die Phosphor-Kopplungen wurden durch ³¹P-Breitbandentkopplung bestätigt.

Die ir-Spektren (KBr) von **7a** (R = CH₃) und **9** sind im fingerprint-Bereich sehr ähnlich, während die bei **7a** auftretende breite Bande mit ausgeprägter Feinstruktur bei 2600–3300 cm⁻¹, die wahrscheinlich von intermolekularen N–H...O=P–Verbrückungen herrührt, in **9** nicht zu beobachten ist.

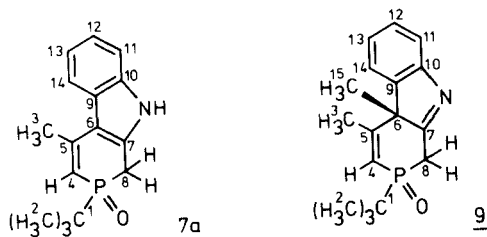
In CHCl₃-Lösung zeigt **7a** eine scharfe, aber schwache NH-Bande bei 3450 cm⁻¹, in **9** ist eine entsprechende NH-Bande nicht zu beobachten.

Das Massenspektrum (70 eV) von **9** zeigt ein zu **7a** analoges Fragmentierungsschema (M⁺, *m/e* = 287 (82%); [M–C₄H₈]⁺, 231 (87%); [M–C₄H₉]⁺, 230 (100%); [231–PO]⁺, 184 (38%)), hiervon abweichend und den Strukturvorschlag **9** unterstreichend, ist das Fragment [231–CH₃]⁺, 216 (38%), das der Indolisierung zugeschrieben werden kann:



Die off resonance- und Protonen-Breitband entkoppelten ¹³C-nmr-Spektren (22,63 MHz) bestätigen die Strukturzuordnung von **9**.

Die im experimentellen Teil aufgeführten Spektren zeigen für die Phosphorringer einwandfrei, daß in **7a**, C-6 and C-7



olefinisch und quartär sind (125,1 ppm (s) bzw. 131,3 ppm (d), $J_{PC} = 4,7$ Hz), während in **9** C-6 aliphatisch und quartär (69,7 ppm (d), $J_{PC} = 5,7$ Hz) ist, C-7 hingegen ist ein Azomethin-Kohlenstoff mit ausgeprägter Tieffeldverschiebung (162,6 ppm (d), $J_{PC} = 16,4$ Hz). Die deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale von C-4 und C-5 in **9** (123,0 ppm (d), $J_{PC} = 89,2$ Hz; 141,6 ppm (d), $J_{PC} = 8,2$ Hz) gegenüber **7a** (101,4 ppm (d), $J_{PC} = 96,3$ Hz; 109,9 ppm (d), $J_{PC} = 11,7$ Hz) ist allerdings überraschend.

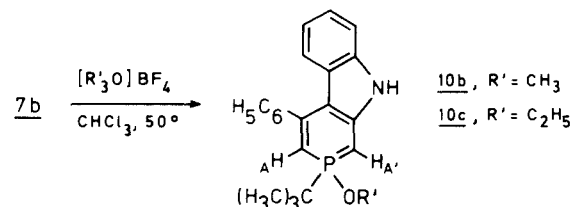
Die Frage, warum die Bildung der angularen Indole **7** gegenüber den linearen Indolen **8** selbst dann bevorzugt ist, wenn – wie bei **4c** bzw. **9** – eine reguläre Indolisierung gar nicht möglich ist, ist nicht eindeutig zu beantworten.

Wahrscheinlich sind sterische Effekte verantwortlich, eine Modellbetrachtung zeigt, daß die Cyclisierung zu den linearen Indolen **8** durch die *t*-Butyl-Substitution am Phosphor stark gehindert ist.

INDOLO- λ^5 -PHOSPHORINE

Die Reaktion der 2-Phospha-9-azafluorene **7** mit Trialkyloxoniumsalzen als starken Alkylierungsmitteln nimmt einen überraschenden Verlauf.

Bei der Umsetzung von 4-Phenyl-2-phospha-9-azafluoren **7b**, $R = C_6H_5$ mit überschüssigem Trimethyloxoniumfluoroborat in abs. Chloroform bei 50°C erhält man in 42-proz. Ausb. eine gelbe, kristalline Verbindung (Schmp. 196–197°C), bei der es sich um ein 1,1-disubstituiertes Phosphabenzol mit 5-bindigem Phosphor,¹¹ Koordinationszahl 4, das Indolo- λ^5 -phosphorin **10b** handelt; Triethyloxoniumfluoroborat reagiert unter analogen Bedingungen in 48-proz. Ausb. zu **10c**, $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, eine ebenfalls gelbe, kristalline Verbindung, Schmp. 164–165°C.



Die Methylverbindung **7a** ist der Alkylierung zu den λ^5 -Phosphorinen überraschenderweise nicht zugänglich.

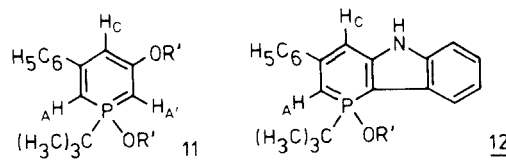
Die Bildung der Indolo- λ^5 -phosphorine **10** aus **7** ist das Ergebnis einer Alkylierung der P=O-Gruppe, der sich eine spontane Protonabspaltung an der benachbarten, aciden Methylengruppe anschließt. Führt man die Alkylierung in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase durch, um die freierwerden Fluoroborsäure zu binden, dann läßt sich die Ausbeute z.B. an **10b** auf 89% steigern.

Der Strukturbeweis für die Indolo- λ^5 -phosphorine basiert hauptsächlich auf deren ir- und 1H -nmr-Daten.

In den *ir*-Spektren (KBr) von **10** sind die starken Banden der P=O-Valenzschwingungen nicht mehr zu beobachten, statt dessen treten hier die starken P–OAlkyl-Banden auf. Von den C=C-Valenzschwingungsbanden sind insbesondere die starken Banden bei 1540–1550 cm^{-1} sehr charakteristisch für λ^5 -Phosphorine.¹²

In den 1H -nmr-Spektren ($CDCl_3$) zeigt sich die P=O-Alkylierung von **7b** zu $\geq P-OR'$ in **10b** durch das OCH_3 -Signal bei 3,08 ppm, das durch die $^3J_{PH}$ -Kopplung von 13 Hz zum Dublett aufgespalten wird, für die Ethylverbindung **10c** gilt das Analoge ($-OCH_2CH_3$: 1,10 ppm (t), $J_{HH} = 7$ Hz; $-OCH_2-$: 2 q bei 3,33 und 3,50 ppm, $J_{PH} = 13$ Hz). Die Methylenprotonen der CH_2 -Gruppe in **7** sind in **10** nicht mehr zu beobachten, statt dessen treten bei rel. hohem Feld die Signale der vinyllischen Protonen, H_A , $H_{A'}$, auf, für **10b** bei 4,66 ppm (d mit Feinstruktur, $J_{PH} = 12$ Hz) und 4,17–4,39 ppm (m), für **10c** bei 4,66 ppm (d mit Feinstruktur, $J_{PH} = 12$ Hz) und 4,07–4,37 ppm (m).

Ein Vergleich der 1H -nmr-Spektren der Indolo- λ^5 -phosphorine **10** mit den strukturell eng verwandten λ^5 -Phosphorinen **11**¹³ bestätigt die Strukturzuordnung und schließt gleichzeitig die von den linearen Indolen **8** sich ableitenden Indolo- λ^5 -phosphorine **12** aus.



In den 1H -nmr-Spektren ($CDCl_3$) der λ^5 -Phosphorine **11** werden die Ringprotonen H_A und $H_{A'}$ für $R = C_6H_5$ bei 4,20–4,48 ppm in einem mit **10** praktisch identischen Bereich beobachtet, während die p-ständigen Protonen H_C bei 5,43 ppm (breites Singulett) liegen.

Nimmt man an, daß die Substituentenkonstanten S (δ) für substituierte Ethylene für –OAlkyl in **11** und –N(R)Aryl in **10** praktisch gleich sind,¹⁴ dann wäre für die von **8** sich ableitenden λ^5 -Phosphorine **12** für H_C ebenfalls eine chemische

Verschiebung von etwa 5,40 ppm zu erwarten, die beobachteten δ -Werte widerlegen die Struktur **12** eindeutig.

Für die Indolo- λ^5 -phosphorine **10** spricht auch die P/H_A-Kopplung von 12 Hz, die nur mit einer $^2J_{PH}$ —nicht mit einer $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstante (wie sie für H_C in **12** zu fordern ist) vereinbar ist.

Die Hochfeldverschiebung der 1H -nmr-Signale von H_A (4,66 ppm) und H_{A'} (4,07–4,39 ppm) in **10** gegenüber $\delta = 5,73$ ppm für H_A in **7b** wird nur z.T. durch deren Enamin- bzw. vinyloge Enaminstruktur und die Konjugation der Indol-Aminogruppe mit =CH_A bzw. =CH_{A'} verursacht (beim Übergang vom Ethylen zum *N*-Vinyl-morpholin erfährt der δ -Wert der olefinischen Protonen eine Hochfeldverschiebung von 5,29 nach 4,55 bzw. 4,42 ppm für die β -ständigen Protonen cis- bzw. trans- zum Amin¹⁵).

Die ausgeprägte Hochfeldverschiebung von H_A und H_{A'} spricht gegen die Annahme, daß in den λ^5 -Phosphorinen aromatische Systeme vorliegen¹⁶, die alternative Struktur cyclischer Phosphinalkylene mit hohen "Ylid"- π -Elektronendichten in 2,4,6-Stellung der λ^5 -Phosphorine (ähnlich den für Thiabenzol-1-oxide¹⁷ und Thiabenzole¹⁸ angenommenen Bindungsverhältnissen) wird durch diese erstmals beobachteten δ -Werte von H_A und H_{A'} sehr wahrscheinlich.

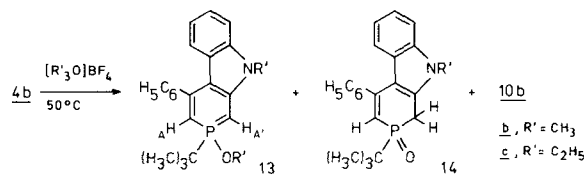
Die Tatsache, daß die λ^5 -Phosphorin-Ringprotonen H_A und H_{A'} in **10** in 2- bzw. 6-Stellung zum Phosphor in CDCl₃/D₂O innerhalb von 20 min quantitativ dem H/D-Austausch unterliegen, unterstreicht den "ylidischen" Charakter dieser Ringsysteme. Dieser glatte H/D-Austausch der Ringprotonen der λ^5 -Phosphorine in 2,4,6-Stellung war bislang nicht bekannt, da entsprechend 2,4,6-unsubstituierte λ^5 -Phosphorine wie **10** und **11** nicht zur Verfügung standen.

Die λ^5 -Phosphorine **10** sind die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit einem anellierten Indolring und damit zugleich mit einer sekundären bzw. tertiären (siehe unten) Aminogruppe als funktioneller Gruppe am λ^5 -Phosphorinringsystem.

DIREKTE UMWANDLUNG DER HYDRAZONE **4** IN DIE INDOLO- λ^5 -PHOSPHORINE

Läßt man das Phenylhydrazon **4b**, R = C₆H₅ mit Trimethyloxoniumfluoroborat in Chloroform 4 Tage bei 50°C reagieren, dann erhält man überraschend das zitronengelbe, kristalline *N*-Methyl-indolo- λ^5 -phosphorin **13b**, R' = CH₃ in 20–30-proz. Ausb., Spuren des HN-Indolo- λ^5 -phosphorins **10b** und in 35-proz. Ausb. das *N*-Methylierungsprodukt **14b**,

R' = CH₃ des Indols **7b**:



Das erwartete 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-3-phenyl-5-phenylhydrazino- λ^5 -phosphorin wird nicht beobachtet. Im 1H -nmr-Spektrum werden die *N*-Methyl-Signale von **13b** bei 3,54 ppm (s), für **14** bei 3,73 ppm (s) beobachtet, die Ringprotonen H_A und H_{A'} von **13b** (4,63 ppm (d), $J_{PH} = 12$ Hz, 4,00–4,27 ppm (m)) sind im Vergleich zu **10b** praktisch lagekonstant.

Mit Triethyloxoniumfluoroborat reagiert das Hydrazone **4b** unter analogen Reaktionsbedingungen zum *N*-Ethyl-indolo- λ^5 -phosphorin **13c**, R' = C₂H₅ (Ausb. 40%) neben Spuren **10c**, das **14b** entsprechende Oxid **14c** wird nicht beobachtet.

Durch Trialkyloxoniumsalze katalysierte Fischer'sche Indolsynthesen sind bislang in der Literatur¹ nicht beschrieben worden. Wahrscheinlich ist nicht das Oxoniumsalz, sondern die bei der Alkylierung von **4** frei werdende Fluoroborwasserstoffsäure das die Indolbildung bewirkende Agens. Diese Annahme wird durch den experimentellen Befund erhärtet, daß das Phenylhydrazon **4b** bereits mit Chlorwasserstoff in siedendem abs. Ethanol in 57-proz. Ausbeute zum Indol **7b** abreagiert.

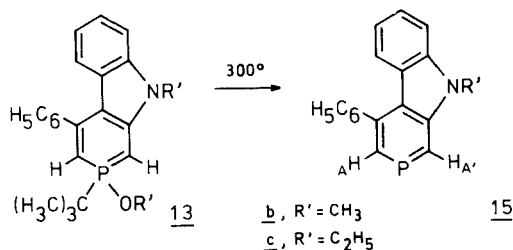
Da bei der Umsetzung der 2-Phospha-9-azafluorene **7** mit Trialkyloxoniumsalzen im Gegensatz zur alkylierenden Cyclisierung der Phenylhydrazone **4** nur die HN-Indolo- λ^5 -phosphorine **10** erhalten werden, muß man annehmen, daß die *N*-Alkylierung bereits vor der Indolisierung auf der Stufe der Hydrazone **4** erfolgt.

Das Phenylhydrazon **4b** des 3-Methyl-phosphacyclohexen-3-on-5 **3b** ist der Bildung eines entsprechenden Indolo- λ^5 -phosphorins nicht zugänglich.

INDOLO- λ^3 -PHOSPHORINE

Die *N*-alkylierten Indolo- λ^5 -phosphorine **13** lassen sich durch thermolytische Spaltung der P–C(CH₃)₃ und der P–OAlkyl-Bindungen in die Indolo- λ^3 -phos-

phorine **15** des 3-bindigen Phosphors der Koordinationszahl 2 überführen.



Durch kurzzeitiges Erhitzen (Rkt. zeit 10 min) von **13b**, **13c** auf 300°C werden in 30–40 proz. Ausbeute zähe gelbe, nicht kristallisierende Öle erhalten, bei denen nach den analytischen und spektroskopischen Daten die Indolo- λ^3 -phosphorine **15** vorliegen.

Die linienarmen Massenspektren von **15** (z.B. **15c**, M^+ , 298 (rel. Int. 100%); $[M-\cdot\text{CH}_3]^+$, 274 (98%), $m^* = 259,79$) sprechen für das Vorliegen der aromatischen Systeme.

In den ^1H -nmr-Spektren sowohl von **15b** wie **15c** sind die α -ständigen λ^3 -Phosphorinring-Protonen H_A und $H_{A'}$ völlig identisch und für das λ^3 -Phosphorinsystem charakteristisch¹⁹ zu tiefem Feld verschoben:

H_A : 8,63 ppm (dd), $^2J_{\text{PH}} = 33$ Hz, $^4J_{\text{HAHA}'} = 3$ Hz;

$H_{A'}$: 8,13 ppm (dd), $^2J_{\text{PH}} = 41$ Hz, $^4J_{\text{HAHA}'} = 3$ Hz;

Da z.B. auch im ^1H -nmr-Spektrum des 2,4,5-Triphenylphosphorins die chemische Verschiebung für das α -ständige Proton bei 8,80 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 38$ Hz)¹⁹ liegt, ist es wahrscheinlich, daß in **15** das bei 8,63 ppm liegende Proton das der Phenylgruppe benachbarte H_A ist.

Die Bildung der λ^3 -Phosphorine **15** unterstreicht erneut, daß die Indolisierung der Hydrazone **4** zu **7** und nicht zu **8**, zu den Indolo- λ^5 -phosphorinen **10**, **13** und nicht zu **12** führt.

Unter Zugrundelegung der Struktur **12** müßte die Thermolyse zu den "linearen" Indolo- λ^3 -phosphorinen mit einem zum Phosphor 4-ständigen Ringproton H_C führen.

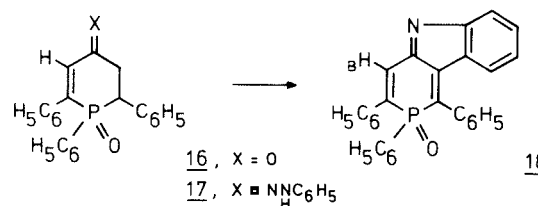
Da in den λ^3 -Phosphorinen nur $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungen von 2–3 Hz beobachtet werden und das angegliederte Indolringsystem die PH-Kopplung nicht so stark beeinflussen kann, ist an der Struktur von **15** und damit auch von **7**, **10** und **13** nicht zu zweifeln.

3-PHOSPHA-9-AZAFLUORENE

Wie die einleitend erwähnten 4-Phosphorinanone sind auch die 1-Phospha-cyclohexen-2-one-4 der Fischer'schen Indolsynthese zugänglich.

Aus dem 1,2,6-Triphenyl-phosphorinanon-4 wurde durch partielle Dehydrierung mit Selendioxyd das 1,2,6-Triphenyl-1-phospha-1-oxo-cyclohexen-2-on-4 **16**, Schmp. 218–220°C (neben 1,2,6-Triphenyl-1-phospha-1-oxo-cyclohexadien-2,5-on-4 und 1,2,6-Triphenyl-1-oxo-phosphorinanon-4) erhalten.²⁰

Unterwirft man das Phenylhydrazon **17** bei 200°C der Einwirkung von wasserfreiem ZnCl_2 , dann erhält man in 76-proz. Ausbeute ein zitronengelbes, fluoreszierendes Reaktionsprodukt, bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um ein sog. ψ -Indol handelt.



Das gegenüber dem "normalen"-Indol um 2 H ärmere ψ -Indol wird durch das Massenspektrum bestätigt (M^+ , $m/e = 429$ (rel. Int. 7%).

Für **18** spricht auch die langwellige Absorption im *uv*-Spektrum (EtOH), $\lambda_{\text{max}} = 382$ nm ($\epsilon = 16\,000$); 255 nm (18 000); 220 nm (sh, 34 000).

Im ^1H -nmr-Spektrum wird das Ringproton H_B bei 5,10 ppm (d), $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz beobachtet.

Mit der Bildung von **18** wurde erstmals ein Analogon in der Phosphorchemie zur ψ -Indolbildung **2** aus dem Tetrahydrochinol-4-on und ähnlichen *N*-Heterocyclen gefunden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die *ir*-Spektren wurden mit dem IR-Gerät PE-IR 33 und dem Beckman AccuLab 1, die *uv*-Spektren mit dem *uv*-Gerät Beckman Acta VI und Beckman Model 24, die ^1H -nmr-Spektren mit dem Varian T 60 und XL 100, die ^{13}C -nmr-Spektren mit dem Bruker-Spektroskop aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 5 erhalten. Die Schmelzpunkte sind mit den Schmelzpunktgeräten Büchi SMP-20 und dem Kofler Heiztisch Fa. Reichert bestimmt worden und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Herrn G. Wandler durchgeführt.

Darstellung der Phenylhydrazone **4**

2,00 mmol Phosphacyclohexenon **3a**, **3b**, **3c** werden zusammen mit der äquimolaren Menge Phenylhydraziniumchlorid und 4,00 mmol Na-acetat in 10 ml Ethanol/Wasser (v/v = 1:1) gelöst und 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren die Phenylhydrazone **4**.

4a. Ausb. 73%, Schmp. 219–221°C (aus wenig Ethanol)

$C_{16}H_{23}N_2OP$	Ber. C 66,21	H 7,93	N 9,65
(290,1)	Gef. C 65,84	H 7,47	N 9,46

4b. Ausb. 91%, Schmp. 242–244°C (aus Ethanol)

$C_{21}H_{25}N_2OP$	Ber. C 71,59	H 7,10	N 7,95
(352,1)	Gef. C 71,51	H 7,01	N 7,68

4c. Ausb. 84%, Schmp. 262°C (aus Ethanol)

$C_{17}H_{23}N_2OP$	Ber. C 67,13	H 8,21	N 9,20
(304,1)	Gef. C 66,63	H 8,29	N 8,84

Fischer-Indolisierung der Phenylhydrazone **4a**, **4b** zu den 2-Phospha-9-azafluorenen **7**

1,00 mmol Phenylhydrazon **4a**, **4b** wird mit 1,80 g wasserfreiem $ZnCl_2$ unter Rühren 15 min auf 170–180°C erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wird in $CHCl_3$ /Wasser aufgenommen, aus der Chloroformphase erhält man nach dem Abziehen des Solvens und Durcharbeiten des festen Rückstandes mit heißem Acetonitril (**7b**) bzw. Anreiben mit Ethylacetat und Waschen mit wenig heißem Acetonitril (**7a**), die Indole **7** als schwach gefärbte Produkte; farblose Kristalle nach der Umkristallisation aus Ethanol.

7a. Ausb. 65%; Schmp. 261–262°C

$C_{16}H_{20}NOP$	Ber. C 70,32	H 7,32	N 5,12
(273,1)	Gef. C 69,90	H 7,02	N 4,98

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 273$ (76%); $[M-C_4H_8]^+$ 217 (42%); $[M-C_4H_9]^+$, 216 (100%); $[217-PO]^+$, 170 (32%); $[216-PO]^+$, 169 (85%).

¹H-nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,18 ppm (d), $J_{PH} = 16$ Hz; $-CH_3$: 2,45 ppm (s); $-CH_2-$: 3,18 ppm (d), $J_{PH} = 13$ Hz; H_A : 5,46 ppm (d), $J_{PH} = 17$ Hz.

uv-Spektrum (Chloroform); $\lambda_{max} = 331$ nm ($\epsilon = 4700$); 280 nm ($\epsilon = 7500$).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(P=O, \text{frei})$: 1230 (s); $\nu(P=O, \text{assoziiert, H-verbrückt})^{21}$: 1140 (s), 1110 (s) cm^{-1} .

¹³C-nmr-Spektrum ($CDCl_3$) (Protonen-Breitband-Entkopplung)

C^1 : 31,5 ppm (d), $J_{PC} = 76,3$ Hz; C^2 : 24,0 ppm (s); C^3 : 25,6 ppm (d), $J_{PC} = 14,1$ Hz; C^4 : 22,0 ppm (d), $J_{PC} = 63,4$ Hz; C^5 : 101,5 ppm (d), $J_{PC} = 96,3$ Hz; C^6 : 109,9 ppm (d), $J_{PC} = 11,7$ Hz; C^7 : 125,1 ppm (s); C^8 : 131,3 ppm (d), $J_{PC} = 4,7$ Hz; C^9 : 136,1 ppm (s); C^{10} : 153,8 ppm (s), C^{11} : 121,1 ppm (s); C^{13} : 120,2 ppm (s); C^{12} , C^{14} (?): 111,6 119,6 ppm (s).

7b. Ausb. 90%, Schmp. 273–274°C

$C_{21}H_{22}NOP$	Ber. C 75,22	H 6,55	N 4,17
(335,2)	Gef. C 74,94	H 6,52	N 4,14

Massenspektrum (CH_5 , 70 eV)

M^+ , $m/e = 335$ nm (62%); $[M-C_4H_9]^+$, 278 (69%), m^+ (metastabiler peak) bei 230,70; $[M-C_4H_9-PO]^+$, 231 (100%); $[M-C_4H_9-HPO]^+$, 230 (97%).

¹H-nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,26 ppm (d), $J_{PH} = 16$ Hz; $-CH_2-$: 3,30 ppm (d), $J_{PH} = 12$ Hz; H_A : 5,73 ppm (d), $J_{PH} = 18$ Hz; $-C_6H_5$: 7,36 ppm (s).

uv-Spektrum ($CHCl_3$); $\lambda_{max} = 345$ nm ($\epsilon = 4300$); 254 nm (17 400); 234 nm (23 300).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(P=O, \text{frei})$: 1225 (ss); $\nu(P=O, \text{assoziiert, H-verbrückt})^{21}$: 1145 (s), 1125 (s), 1110 (s) cm^{-1} .

Umsetzung des Phenylhydrazons **4c** mit $ZnCl_2$ zu **9**

152 mg (0,5 mmol) Phenylhydrazon **4c** werden mit 5,0 g wasserfreiem $ZnCl_2$ verrieben und 25 min auf 200°C erhitzt, das Reaktionsgemisch verfärbt sich dunkelbraun, ohne daß es zur Bildung einer Schmelze kommt. Man nimmt in Chloroform/Wasser auf, wäscht mehrmals mit Wasser und chromatographiert den öligen Rückstand der Chloroformphase an Al_2O_3 /Benzol; nach der erneuten Chromatographie an Al_2O_3 /Ethylacetat erhält man nach dem Abziehen des Solvens ein farbloses, kristallines Produkt. Ausb. 110 mg (11%), Schmp. 204–206°C (aus Chloroform/Ether).

$C_{17}H_{22}NOP$	Ber. C 71,11	H 7,66	N 4,87
(287,1)	Gef. C 70,50	H 8,00	N 4,87

¹H-nmr-Spektrum (100 MHz; $CDCl_3$); $-C(CH_3)_3$: 1,25 ppm (d), $J_{PH} = 15$ Hz; $-CH_3$: 2,37 ppm (s); $=CH-C_6H_5$: 1,36 ppm (t), $J_{HH} = 1,5$ Hz; $J_{PH} = 1,5$ Hz (s); $-CH_2-$: ABX-Spektrum, 2 AB-Teilspektren: 204, 220, 236, 252 Hz; 190, 206, 230, 246 Hz; $J_{AB} = 16$ Hz; Vinyl-H: 6,33 ppm (d), $J_{PH} = 24$ Hz; jedes Signal des Dubletts ist durch Kopplung mit der $-CH^3$ -Gruppe zu einem Quartett aufgespalten, $J_{HH} = 1,5$ Hz; Phenyl-H: 6,90–7,95 ppm (m).

uv-Spektrum ($CHCl_3$); $\lambda_{max} = 262$ nm ($\epsilon = 9100$), 228 nm ($\epsilon = 26 200$).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(P=O)$: 1125 (s), 1160 (s), 1170 (s), 1195, 1210 cm^{-1} .

¹³C-nmr Spektrum ($CDCl_3$) (Protonen-Breitband-Entkopplung)

C^1 : 32,3 ppm (d), $J_{PC} = 71,6$ Hz; C^2 : 24,9 ppm (s); C^3 : 16,3 ppm (d), $J_{PC} = 16,3$ Hz; C^8 : 28,2 ppm (d), $J_{PC} = 59,9$ Hz; C^{15} : 15,6 ppm (s); C^4 : 123,1 ppm (d), $J_{PC} = 89,2$ Hz; C^6 : 69,7 ppm (d), $J_{PC} = 5,7$ Hz; C^5 : 141,6 ppm (d), $J_{PC} = 8,2$ Hz; C^7 : 162,7 ppm (d), $J_{PC} = 16,4$ Hz; C^9 : 155,6 ppm (s); C^{10} : 180,4 ppm (s); C^{11} : 128,9 ppm (s); C^{13} : 126,2 ppm (s); C^{12} , C^{14} (?): 112,1, 120,4 ppm.

Umsetzung von 2-Phospha-9-azafluoren **7b** mit Trimethyloxoniumfluoroborat zu **10b**

In einem 50 ml Schlenkkolben unter trockenem Stickstoff als Schutzgas werden 1,00 mmol (335 mg) Indol **7b** in 20 ml abs. $CHCl_3$ gelöst und mit 4,0 mmol (600 mg) Oxoniumsalz zunächst 48 h bei Raumtemperatur, dann 48 h bei 50°C gerührt. Die $CHCl_3$ -Phase wird mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wird das Solvens abgezogen und der krist. Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Aus der langsamlaufenden gelben Zone wird **10b** isoliert.

Gelbe Kristalle, Ausb. 147 mg (42%), Schmp. 196–197°C (aus Essigester/Petroläther 50/70).

$C_{22}H_{24}NOP$ Ber. C 75,49 H 6,91 N 4,01
(349,1) Gef. C 75,13 H 6,56 N 3,89

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 349$ (100%), $[M-\cdot OCH_3]^+$, 318 (4%), m^* bei 289,75; $[M-\cdot C_4H_9]^+$, 291 (100%), m^* bei 244,31; $[291-\cdot CH_3]^+$, 277 (30%), m^* bei 262,77.

1H -nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,21 ppm (d), $J_{PH} = 16$ Hz; $P-OCH_3$: 3,10 ppm (d), $J_{PH} = 13$ Hz; $H_A = 4,66$ ppm (d mit Feinstruktur), $J_{PH} = 12$ Hz; $H_{A'} = 4,17-4,39$ ppm (m); $-C_6H_5$: 7,45 ppm (s); Indol-H, NH: 6,30–7,00 ppm (m).

uv-Spektrum (Chloroform); $\lambda_{max} = 377$ nm ($\epsilon = 10\,300$); 332 nm ($\epsilon = 6300$); 285 nm ($\epsilon = 20\,400$); 251 nm ($\epsilon = 27\,000$).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(P-OCH_3)$: 1020, 1040 cm^{-1} ; $\nu(C=C)$: 1545, 1570, 1595 cm^{-1} .

Umsetzung von 2-Phospha-9-azafluoren **7b** mit Triethyl-oxoniumfluoroborat zu **10c**

1,00 mmol (335 mg) Indol **7b** werden, wie bei der Darstellung von **10b** beschrieben, mit 4,0 mmol (760 mg) Triethyl-oxoniumfluoroborat umgesetzt, die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog **10b**.

10c, gelbe Kristalle, Ausb. 175 mg (48%), Schmp. 164–165°C (aus Ethanol).

$C_{23}H_{26}NOP$ Ber. C 76,20 H 7,16 N 3,85
(363,1) Gef. C 75,93 H 7,54 N 3,32

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 363$ (100%), $[M-\cdot C_4H_9]^+$, 306 (55%), m^* bei 257,9; $[306-C_2H_5]^+$, 278 (83%), m^* bei 252,56; $[306-PO]^+$, 231 (55%), m^* bei 191,9; $[306-HPO]^+$, 230 (50%).

1H -nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,20 ppm (d), $J_{PH} = 16$ Hz; CH_3CH_2O- : 1,10 ppm (t), $J_{HH} = 7$ Hz; CH_3CH_2O- : 3,33, 3,50 ppm (2 q), $J_{PH} = 13$ Hz; $H_A = 4,66$ ppm (d mit Feinstruktur), $J_{PH} = 12$ Hz; $H_{A'} = 4,07-4,37$ ppm (m); Phenyl-H: 7,42 ppm (s); Indol-Phenyl-H: 3,76–4,20 ppm (m).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(P-OCH_3)$: 1015, 1035 cm^{-1} ; $\nu(C=C)$: 1555 (ss), 1575 (ss) cm^{-1} ; $\nu(N-H)$: 3370 cm^{-1} (ss).

Umsetzung des Phenylhydrazons **4b** mit Trimethyl-oxoniumfluoroborat zum Indolo- λ^5 -phosphorin **13b** und zum Indol **14b**

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 1,00 mmol (352 mg) **4b** in 15 ml abs. $CHCl_3$ gelöst und mit 4,00 mmol (600 mg) Oxoniumsalz 48 h bei Raumtemperatur, dann 48 h bei 50°C gerührt. Nach der zur Darstellung von **10b** analogen Aufarbeitung wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Aus der schnell laufenden hellgelben Zone wird **13b** isoliert, aus einer weiteren Fraktion wird das Indolo- λ^5 -phosphorin **10b** in Spuren erhalten, mit Benzol/Chloroform (v/v = 1/1) wird eine langsam laufende, rotbraun gefärbte Zone eluiert, aus der sich **14b** isolieren lässt.

13b, gelbe Kristalle, Ausb. 105 mg (30%), Schmp. 146–147°C (aus Essigester/Petrolether 50/70)

$C_{23}H_{26}N_2P$ Ber. C 75,24 H 7,15
(363,1) Gef. C 74,86 H 7,25

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 363$ (95%); $[M-\cdot OCH_3]^+$, 332 (5%); $[M-C_4H_8]^+$, 307 (44%); $[M-\cdot C_4H_9]^+$, 306 (100%), m^* bei 257,95; $[306-\cdot CH_3]^+$, 291 (73%), m^* bei 276,74; $[291-PO]^+$, 244 (87%), m^* bei 204,59.

1H -nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,23 ppm (d), $J_{PH} = 17$ Hz; $P-OCH_3$: 3,06 ppm (d), $J_{PH} = 13$ Hz; $N-CH_3$: 3,54 ppm (s); $H_A = 4,63$ ppm (d), $J_{PH} = 12$ Hz; $H_{A'} = 4,00-4,27$ ppm (m); $-C_6H_5$: 7,40 ppm (s); Indol-H, NH: 6,30–7,00 ppm (m).

uv-Spektrum (Chloroform); $\lambda_{max} = 375$ nm ($\epsilon = 11\,300$); 333 nm ($\epsilon = 6450$); 285 nm ($\epsilon = 21\,650$); 255 nm ($\epsilon = 27\,400$).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(P-OCH_3)$: 1020, 1040 cm^{-1} ; $\nu(C=C)$: 1540, 1570, 1590 cm^{-1} .

14b, Ausb. 120 mg (35%), farblose Kristalle, Schmp. 233–234°C (aus Essigester)

$C_{22}H_{24}NOP$ Ber. C 75,70 H 6,85 N 4,04
(349,1) Gef. C 75,60 H 6,63 N 4,17

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 349$ (100%); $[M-C_4H_8]^+$, 293 (34%); $[M-\cdot C_4H_9]^+$, 292 (87%), m^* bei 244,31; $[292-PO]^+$, 245 (85%).

1H -nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,25 ppm (d), $J_{PH} = 15$ Hz; $-CH_2-$: 3,33 ppm (d), $J_{PH} = 14$ Hz; $N-CH_3$: 3,73 ppm (s); $H_A = 5,68$ ppm (d), $J_{PH} = 17$ Hz; $-C_6H_5$: 7,40 ppm (s); Indol-H: 6,30–7,15 ppm (m).

uv-Spektrum (Chloroform); $\lambda_{max} = 346$ nm ($\epsilon = 5600$); 257 nm, sh ($\epsilon = 17\,000$); 236 nm ($\epsilon = 24\,600$).

Umsetzung des Phenylhydrazons **4b** mit Triethyl-oxoniumfluoroborat zum λ^5 -Phosphorin **13c**

In der angegebenen Schlenkapparatur werden 1,00 mmol (352 mg) **4b** in abs. $CHCl_3$ gelöst und wie bei der Umsetzung mit $[(CH_3)_3O]BF_4$ beschrieben mit 4,00 mmol (760 mg) Triethyl-oxoniumfluoroborat bei 50°C 48 h umgesetzt und aufgearbeitet. Sowohl die Chromatographie an Al_2O_3 /Benzol wie an Kieselgel/ $CHCl_3$ liefert **13c** als nicht kristallisierendes Öl, das auch nach der Destillation bei 210°C/2,5·10⁻⁴ Torr nicht kristallisiert, Ausb. 160 mg (41%).

$C_{25}H_{30}N_2P$ Ber. C 77,09 H 7,76
(389,5) Gef. C 76,54 H 7,86

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 391$ (100%); $[M-C_4H_8]^+$, 335 (72%), m^* bei 287,02; $[335-C_2H_5]^+$, 307 (77%), m^* bei 281,34; $[307-HPO]^+$, 259 (47%), m^* bei 218,50.

1H -nmr-Spektrum ($CDCl_3$); $(CH_3)_3C-$: 1,20 ppm (d), 16 Hz; CH_3CH_2OP : 1,10 ppm (t), $J_{HH} = 7$ Hz; CH_3CH_2N : 1,30 ppm

(t), $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$; $-\text{CH}_2\text{OP}$: 3,40 ppm (2q); $J_{\text{PH}} = 8 \text{ Hz}$; $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$; $-\text{CH}_2-\text{N}$: 4,07 ppm (q); H_A : 4,62 ppm (dd); $J_{\text{PH}} = 12 \text{ Hz}$; $J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$; $H_{A'}$: 4,20 ppm (dd), $J_{\text{PH}} = 4 \text{ Hz}$; $J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$; Phenyl-H: 7,40 ppm; Indol-Phenyl-H: 6,30–7,10 ppm (m).

uv-Spektrum (Ethanol); $\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21\,300$); 330 nm ($\epsilon = 9300$); 286 nm ($\epsilon = 50\,600$); 252 nm ($\epsilon = 66\,000$); 222 nm ($\epsilon = 42\,000$).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(\text{P}-\text{OCH}_2)$: 1020, 1045 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1550 (ss); 1580, 1600 cm^{-1} .

Thermolyse des Indolo- λ^5 -phosphorins **13c** zum Indolo- λ^3 -phosphorin **15c**

2,50 mmol (1,0 g) **13c** werden in einem 5 ml-Schlenkrohr, das über eine kurze, luftgekühlte Destillationsbrücke mit einem zweiten Mikro-Schlenkrohr als Vorlage verbunden ist, durch Eintauchen in ein vorgeheiztes Metallbad schnell auf 300°C erhitzt. Nach etwa 10-minütiger Reaktionszeit wird das Thermolyseprodukt **15c** bei 12 Torr abdestilliert, gelbes Öl. Sdp. ~200°C/12 Torr, Ausb. 300 mg (40%)

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NP}$ Ber. C 78,90 H 5,53
(289,2) Gef. C 78,02 H 5,86

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 289$ (100%); $[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^+$, 274 (98%); $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 261 (16%); $[\text{M}-\text{NC}_2\text{H}_5]^+$, 246 (11%); M^{2+} , 144,5 (6%).

$^1\text{H-nmr-Spektrum}$ (CDCl_3); $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$: 1,47 ppm (t), $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$; $\text{N}-\text{CH}_2$: 4,45 ppm (q), $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$; Phenyl-H: 7,50 ppm (s); Indol-Phenyl-H: 6,70–7,43 ppm (m); Phosphorinring, H_A : 8,63 ppm (dd), $^2J_{\text{PH}} = 33 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{HA}/\text{HA}'}$ = 3 Hz; $H_{A'}$: 8,13 ppm (dd), $^2J_{\text{PH}} = 41 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HA}/\text{HA}'}$ = 3 Hz.

uv-Spektrum (Ethanol); $\lambda_{\text{max}} = 386 \text{ nm}$ (sh) ($\epsilon = 2000$); 327 nm ($\epsilon = 9300$); 272 nm ($\epsilon = 22\,900$); 228 nm ($\epsilon = 20\,300$).

ir-Spektrum (Film): keine $\text{P}-\text{OCH}_2$ - bzw. $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbanden, $\nu(\text{CH})$: 3020, 3050 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 cm^{-1} .

Thermolyse des Indolo- λ^5 -phosphorins **13b** zum Indolo- λ^3 -phosphorin **15b**

2,00 mmol (730 mg) **13b** werden wie bei der Darstellung von **15b** beschrieben thermolysiert. Das λ^3 -Phosphorin **15b** wird durch Destillation in ein Mikro-Schlenkrohr als Vorlage isoliert, gelbes Öl, Sdp. ~180–200°C/12 Torr, Ausb. 170 mg (31%)

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NP}$ Ber. C 78,53 H 5,12
(275,2) Gef. C 78,95 H 5,00

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 275$ (100%); $[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^+$, 260 (15%); $[\text{M}-\text{NCH}_2]^+$, 247 (99%); $[\text{M}-\text{NCH}_3]^+$, 246 (88%); $[\text{M}-\text{HCP}]^+$, 232 (74%); $[\text{M}-\text{H}_2\text{CP}]^+$, 231 (83%); $[\text{232}-\cdot\text{CH}_3]^+$, 217 (27%).

$^1\text{H-nmr-Spektrum}$ (CDCl_3); $\text{N}-\text{CH}_3$: 3,87 ppm (s); Aryl-H: 6,60–7,70 ppm; Phosphorinring, H_A : 8,63 ppm (dd), $^2J_{\text{PH}} = 33 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{HA}/\text{HA}'}$ = 3 Hz; $H_{A'}$: 8,13 ppm (dd), $^2J_{\text{PH}} = 41 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HA}/\text{HA}'}$ = 3 Hz.

uv-Spektrum (Ethanol); $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ (sh) ($\epsilon = 2100$); 327 nm ($\epsilon = 10\,300$); 272 nm (24 000); 231 nm (20 000).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(\text{CH})$: 3025, 3060 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1610, 1540 cm^{-1} .

Darstellung des Phenylhydrazons **17**

2,50 mmol (910 mg) Phosphacyclohexenon **16**, Schmp. 218–220°C, 370 mg Phenylhydrazinhydrochlorid und 360 mg N-acetat werden in 18 ml Ethanol und 5 ml Wasser 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert **17** in orangen Kristallen aus, Ausb. 91%, Schmp. 164–165°C Zers. (aus Nitromethan).

Die Verbindung kristallisiert aus Nitromethan wie aus Chloroform mit einem Mol Lösungsmittel.

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{OP}\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ Ber.: C 70,75 H 5,52 N 8,22
(509,3) Gef.: C 70,61 H 5,69 N 8,04

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 448$.

Fischer-Indolisierung von **17** zum ψ -Indol **18**

1,00 mmol (480 mg) Phenylhydrazon **17** werden mit 1,80 g wasserfreiem ZnCl_2 innig verrieben und 15 min auf 180–200°C erhitzt. Die braune Schmelze wird mit Wasser durchgearbeitet und mit CHCl_3 extrahiert. Aus der Chloroformphase erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Durcharbeiten des Rückstandes mit Essigester/Ethanol das Indol **18**, zitronengelbe Kristalle, Ausb. 76%; Schmp. 252–254°C Zers. (aus Pyridin).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{NOP}$ Ber.: C 81,13 H 4,66 N 3,26
(429,3) Gef.: C 80,84 H 5,34 N 3,54

Massenspektrum

M^+ , $m/e = 429$ (7%).

$^1\text{H-nmr-Spektrum}$ (DMSO-d_6) Phenyl-H: 6,80–8,10 ppm (m; 19 H); H_A : 5,10 ppm (d), $J_{\text{PH}} = 16 \text{ Hz}$.

uv-Spektrum (Ethanol); $\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$ ($\alpha = 1600$); 255 nm ($\epsilon = 18\,000$), 220 nm, sh ($\epsilon = 34\,000$).

ir-Spektrum (KBr); $\nu(\text{P}=\text{O})$: 1160, 1180, 1250 cm^{-1} .

LITERATURVERZEICHNIS

1. B. Robinson, *Chem. Rev.* **63**, 373 (1963); B. Robinson, *Chem. Rev.* **69**, 227 (1969).
2. N. P. Buu-Hoi, O. Roussel und P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.* **1964**, 708.
3. N. M. Sharkova, N. F. Kucheroва und V. A. Zagorevskii, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 3640 (1962); *J. Gen. Chem. USSR*, **32**, 3572 (1962).
4. N. F. Kucheroва, M. I. Petruchenko und V. A. Zagorevskii, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 3645 (1962); *J. Gen. Chem. USSR*, **32**, 3576 (1962); T. E. Young, C. J. Ohnmacht und C. R. Hamel, *J. Org. Chem.* **32**, 3622 (1967).

5. M. J. Gallagher und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5118.
6. Nomenklatur nach RIS 12507, 12145.
7. M. J. Gallagher, E. C. Kirby und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4846.
8. R. C. Cookson und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1949**, 67; F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2816; J. T. Brauholtz und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1951**, 381.
9. G. Märkl und D. Matthes, *Tetrahedron Letters* **1974**, 4385.
10. G. Märkl und G. Habel, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
11. G. Märkl, *Angew. Chem.* **75**, 168, 669 (1963); G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 59 (1967); K. Dimroth, *Fortschritte der Chemischen Forschung* Vol. **38**, S. 70–140; G. Märkl, A. Merz und H. Rausch, *Tetrahedron Letters* **1971**, 2989.
12. G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3611.
13. G. Habel, Zulassungsarbeit an der Universität Regensburg, 1976; R. Liebl, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1977.
14. C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **49**, 164 (1966).
15. H. Günther, *nmr-Spektroskopie* (George Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973).
16. W. Schäfer und K. Dimroth, *Angew. Chem.* **85**, 815 (1973); U. Thewalt, *Angew. Chem.* **81**, 783 (1969); W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4410 (1976).
17. A. G. Hortmann und R. L. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2471 (1971); A. G. Hortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4972 (1965).
18. J. Stackhouse, B. E. Maryanoff, G. H. Senkler Jr. und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5650 (1974).
19. siehe z.B. K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973); G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur* **3**, 77 (1977).
20. H. Olbrich, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1969.
21. D. E. C. Corbridge in *Topics in Phosphorus Chemistry: The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds*, Vol. 6 (Interscience, New York), S. 235–365.