

This article was downloaded by:

On: 29 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>

DERIVATE DER 1-PHENYL-1,3-DIHYDRO-2Λ⁵- BENZOPHOSPHOLSÄURE

Ekkehard Fluck^a; Ralf Riedel^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80 ^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt 90

To cite this Article Fluck, Ekkehard and Riedel, Ralf(1987) 'DERIVATE DER 1-PHENYL-1,3-DIHYDRO-2Λ⁵-BENZOPHOSPHOLSÄURE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 33: 3, 121 — 125

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074292

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074292>

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.

DERIVATE DER 1-PHENYL-1,3-DIHYDRO- 2λ⁵-BENZOPHOSPHOLSÄURE

EKKEHARD FLUCK und RALF RIEDEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt 90*

(Received October 31, 1986)

Synthesis, properties, NMR, and IR spectra of the chloride, fluoride, anhydride, and the methylester of the title compound as well as those of 1-phenyl-2-chloro-isophosphindoline are described.

Synthese, Eigenschaften, NMR- und IR-Spektren des Chlorids, Fluorids, Anhydrids und Methylesters der Titelverbindung sowie des 1-Phenyl-2-chlor-isophosphindolins werden beschrieben.

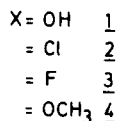
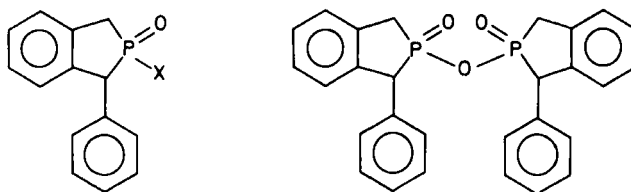
EINLEITUNG

In einer vorhergehenden Arbeit beschrieben wir Darstellung und Eigenschaften der 1-Phenyl-1,3-dihydro-2λ⁵-benzophospholsäure **1**, die aus weißem Phosphor und Benzaldehyd in einer Eintopfreaktion leicht zugänglich ist.¹ Im folgenden werden die Synthesen ihrer Derivate beschrieben und diese näher charakterisiert.

1-PHENYL-1,3-DIHYDRO-2λ⁵-BENZOPHOSPHOLSÄURE-DERIVATE

Aus **1** können durch Umsetzung mit Thionylchlorid bzw. Schwefeltetrafluorid 1-Phenyl-1,3-dihydro-2λ⁵-benzophospholsäurechlorid **2** bzw. -fluorid **3** erhalten werden. **2** ist ein farbloser Festkörper, der bei 121–125°C schmilzt; **3** fällt als farbloses Öl an, das bei Zimmertemperatur glasartig erstarrt. In beiden Verbindungen bildet das Phosphoratom ein Chiralitätszentrum. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2** treten daher zwei Singulett mit den chemischen Verschiebungen δ₁ = 83.0 und δ₂ = 75.6 ppm auf. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **3** zeigt vier Multipletts, die den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind: Die chemischen Verschiebungen δ(¹⁹F) betragen –83.9 bzw. –76.5 ppm. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **3** tritt nur ein Dublett mit der Verschiebung von 79.5 ppm auf, die Kopplungskonstante ¹J(PF) wurde zu 1062 Hz bestimmt. Aufgrund der direkten Nachbarschaft der CH₂-Protonen in den Heterocyclen zum Chiralitätszentrum sind diese diastereotop und verursachen im ¹H-NMR-Spektrum von **2** ein AB-System mit der chemischen Verschiebung von δ = 3.5 ppm, in dem von **3** ein solches mit δ = 2.7 ppm.

1-Phenyl-1,3-dihydro-2λ⁵-benzophospholsäurechlorid **2** kann mit Methanol in Gegenwart von Triethylamin mit guten Ausbeuten nach bekannten Methoden² in

5

den Methylester **4** der Säure **1** übergeführt werden. Zur gleichen Verbindung gelangt man auch durch Umsetzung der freien Säure **1** mit Diazomethan³ in nahezu quantitativer Ausbeute. **4** ist ein farbloses Öl. Aus **4** und **2** bildet sich unter Abspaltung von Methylchlorid 1-Phenyl-1,3-dihydro-2λ⁵-benzophosphorsäurenanhydrid **5**, das in Form farbloser, bei 92–94°C schmelzender Kristalle anfällt. Die Identität der neuen Produkte wurde durch ihre Elementaranalysen, NMR- und Massenspektren bestätigt.

Weitere Derivate von **1** erhielten wir durch die Reduktion von **2** mit Silicochloroform. Nach Quin⁴ hängt die Reduktionswirkung dieses Reagenz vom stöchiometrischen Verhältnis Phosphinsäure-Derivat/SiHCl₃ ab. Eine solche Abhängigkeit konnten wir jedoch nicht feststellen. Bei der Einwirkung von Silicochloroform auf **2** in Gegenwart von Triethylamin entsteht vornehmlich das Diphosphan **6** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = -41$ ppm neben dem Diastereomerenpaar des sek. Phosphans 1-Phenyl-isophosphindolin **7**. Die chemische Verschiebung des einen Diastereomeren beträgt $\delta = -21$ ppm (d), die Kopplungskonstante $^1J(\text{PH}) = 190$ Hz. Die entsprechenden Daten für das zweite Diastereomere sind $\delta = -37$ ppm (d) und $^1J(\text{PH}) = 183$ Hz. Ein weiteres Resonanzsignal im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches mit einer Verschiebung von $\delta = +4$ ppm wurde nicht identifiziert. Im Massenspektrum des Reaktionsgemisches treten die Molpeaks von **6** mit $m/e = 422$ und **7a, b** mit $m/e = 212$ auf. Das Substanzgemisch wurde nicht aufgetrennt.

Wird die Reduktion von **2** mit Silicochloroform nicht in Gegenwart von Triethylamin sondern von Pyridin durchgeführt, so erhält man auch mit dreifachem Überschuß an Reduktionsmittel⁴ kein Diphosphan **6**, sondern mit ca. 30% iger Ausbeute 1-Phenyl-2-chlor-isophosphindolin **8**. Die im Vakuum destillierbare Verbindung bildet bei Zimmertemperatur farblose Kristalle, die bei

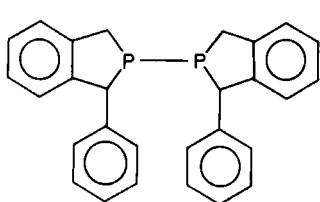
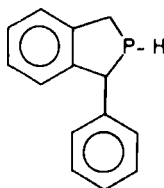
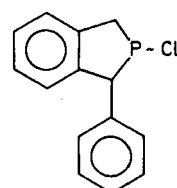
67a, b8a, b

TABELLE I
Auszug aus dem EI-Massenspektrum von 1-Phenyl-
2-chlorisophosphindolin **8**

<i>m/e</i>	I rel (%) 70 eV	Fragment
249	5.1	M ⁺ (³⁷ Cl + ¹³ C)
248	33.8	M ⁺ (³⁷ Cl)
247	16.9	M ⁺ (¹³ C)
246	100.0	M ⁺
245	3.7	(M - H) ⁺
212	4.6	(M - ³⁵ Cl; ¹³ C) ⁺ oder (M - ³⁷ Cl; ¹³ C) ⁺
211	28.0	(M - ³⁵ Cl) ⁺
210	80.3	(M - H ³⁵ Cl) ⁺
180	11.1	C ₁₄ H ₁₂ ⁺
179	50.0	C ₁₄ H ₁₁ ⁺
178	81.9	C ₁₄ H ₁₀ ⁺
165	20.8	C ₁₃ H ₉ ⁺
133	39.3	—
91	7.2	—
89	12.8	C ₁₄ H ₁₀ ⁺

94–98°C schmelzen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ der Diastereomeren **8a**, **b** betragen $\delta = 126$ bzw. 139 ppm. Daneben tritt wieder das oben erwähnte, nicht identifizierte Signal mit einer Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = +4$ ppm auf. Ausgehend von einem Diastereomerengemisch **2a**:**2b** = 1:1 isoliert man **8a** und **8b** im Verhältnis 3:1. Vergleiche hierzu.⁵ **8** ist sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Das in Tabelle I auszugsweise wiedergegebene Massenspektrum von **8** ist in Übereinstimmung mit der Struktur.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker AG, Karlsruhe, aufgenommen. Positive Werte bedeuten Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken in bezug auf den Standard. Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85% ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren, $\delta(^{19}\text{F})$ auf CFC₃ und $\delta(^1\text{H})$ auf Tetramethylsilan als innere Standards. Die Werte $\delta(^{31}\text{P})$ und die Kopplungskonstanten $J(\text{PF})$ wurden stets unter Protonenrauschenkopplung bestimmt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **4** erfolgte auf dem Spektrometer CXP 300 (Bruker, Karlsruhe) in PFT-Technik.

1-Phenyl-1,3-dihydro-2λ⁵-benzophospholsäurechlorid, **2**. 40.2 g (164.6 mmol) 1-Phenyl-1,3-dihydro-2λ⁵-benzophospholsäure **1** werden in 75 ml Toluol suspendiert. Bei 40–50°C werden langsam 120.0 ml (1.654 mol) über Chinolin destilliertes Thionylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei 60–70°C 6 h gerührt. Danach ist die Gasentwicklung (SO₂, HCl) beendet. Die festen Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt und SOCl₂ und Toluol im Vakuum abdestilliert. Der gelbbraune Rückstand wird aus Benzol/Pentan (1:1) umkristallisiert und mit *n*-Pentan gewaschen. Schmp. 121–125°C. Ausbeute: 40.0 g, d.s. 92.5% d. Th. C₁₄H₁₂ClOP (262.68). Ber.: C 64.02; H 4.60; Cl 13.50; P 11.79; Gef.: C 64.12; H 4.72; Cl 13.57; P 11.50. ³¹P{¹H}-NMR (SOCl₂): 83.0 ppm (s), 75.6 ppm (s) (Diastereomere). ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): 3.50 ppm (m) (—CH₂—); 4.80 ppm (d), ²J(HP) = 19 Hz [—CH(C₆H₅)—]; 7.15 ppm (m) (aromat.). IR-Spektrum (als Verreibung) in cm⁻¹: 3060 w; 3030 w; 2965 w; 2930 w; 2890 w; 1595 w; 1495 m; 1480 m; 1465 w; 1455 s; 1402 m; 1377 m; 1295 w; 1240 s; 1170 w; 1160 w; 1145 w; 1130 w; 1110 w; 1088 m; 1045 w; 1030 s; 960 w; 880 m; 840 s; 818 m; 790 w;

766 s; 756 m; 725 s; 700 s; 570 m; 527 vs; 498 s; 478 s; 445 w; 405 s; 330 w; 317 w; 288 w (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel stark, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit).

1-Phenyl-1,3-dihydro-2 λ^5 -benzophospholsäurefluorid, **3**. In einem mit Intensivkühler ausgestatteten Kolben, in dem 5.0 g (20.5 mmol) **1** vorgelegt sind, werden bei -60°C 20.0 g (185.1 mmol) SF_4 kondensiert. Die Reaktionsmischung wird bei 40°C 4 h gerührt. Überschüssiges SF_4 wird danach im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand in Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wird weitgehend vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Rohprodukt in einer Kurzwegdestillationsapparatur gereinigt. **3** wird als farbloses Öl erhalten, das bei Zimmertemperatur glasartig erstarrt. Siedepunkt ca. 200°C ($4 \cdot 10^{-3}$ Torr). $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FOP}$ (246.22). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reinsubst.) 79.5 ppm (d), $J(\text{PF}) = 1062$ Hz. ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): 2.70 ppm (m) ($-\text{CH}_2-$); 4.30 ppm (m) [$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$]; 6.85 ppm (m) (aromat.). ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): -76.5 ppm (dm), -83.9 ppm (dm) (Diastereomere). IR-Spektrum (als Film) in cm^{-1} : 3071 m; 3035 m; 3012 w; 2964 w; 2916 w; 1822 b, w; 1605 m; 1497 s; 1484 s; 1458 s; 1402 m; 1342 w; 1298 vs; 1281 vs; 1215 w; 1178 m; 1160 m; 1140 m; 1112 w; 1092 w; 1079 w; 1034 m; 883 vs; 866 vs; 847 s; 828 s; 807 m; 786 m; 764 m; 699 vs; 615 w; 602 w; 570 m; 513 vs; 483 m; 469 s; 443 s; 426 m; 362 w; 333 w. EI-Massenspektrum (70 eV/325 K Direkteinlaß): m/e 247, I rel (%) 11.8, Fragment $\text{M}^+(\text{C}^{13})$; 246, 72.7, M^+ ; 181, 15.7, —; 180, 100.0, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^+$; 179, 89.6, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}^+$; 178, 42.0, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$; 165, 23.9, $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$; 91, 12.7, —; 90, 8.7, —; 89, 34.3, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$; 76, 15.6, $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$. Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren M^+ Ber. 246.06097, Gef. 246.0613.

1-Phenyl-1,3-dihydro-2 λ^5 -benzophospholsäuremethylester, **4**. 2.7 g (10.3 mmol) **2** werden in 40 ml Diethylether suspendiert. Unter Eiskühlung versetzt man mit 0.99 g (30.9 mmol) abs. Methanol und 1.04 g (10.3 mmol) Triethylamin. Das Gemisch wird bei Zimmertemperatur 12 h gerührt. Danach wird ausgeschiedenes NH_4Cl mittels einer Glasfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Methylchlorid aufgenommen und in einer Säule aus Kieselgel 60/Merck (0.04–0.063 mm, Länge 40 cm, Durchm. 3 cm, Laufmittel CH_2Cl_2) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt **4** als farbloses Öl zurück. Ausbeute: 2.4 g, d.s. 90.2% d. Th. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (258.26) Ber.: C 69.76; H 5.85; P 11.99; Gef.: C 67.96; H 6.10; P 11.86. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 70.2 ppm (s), 69.1 ppm (s) (Diastereomere). ^1H -NMR (CDCl_3/TMS): Diastereomeres a) 3.20 ppm (m) ($-\text{CH}_2-$); 3.23 ppm (d), $J(\text{HP}) = 10.6$ Hz ($-\text{OCH}_3$); 4.58 ppm (d), $J(\text{HP}) = 15.4$ Hz [$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$]; 7.20 ppm (m) (aromat.). Diastereomeres b) 3.20 ppm (m) ($-\text{CH}_2-$); 3.78 ppm (d), $J(\text{HP}) = 10.8$ Hz ($-\text{OCH}_3$); 4.42 ppm (d), $J(\text{HP}) = 17.9$ Hz [$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$]; 7.20 ppm (m) (aromat.). ^{13}C -NMR s.¹. IR-Spektrum (als Film) in cm^{-1} : 3650 m; 3460 s; 3060 s; 3015 s; 2990 s; 2950 s; 2910 s; 2850 s; 2780 w; 2630 w; 2470 m; 2320 w; 2250 w; 1955 s; 1890 s; 1815 s; 1765 w; 1740 m; 1600 s; 1585 w; 1575 m; 1545 w; 1495 s; 1480 s; 1455 s; 1395 s; 1340 s; 1290 s; 1240 vs; 1175 s; 1155 s; 1130 s; 1110 s; 1020 vs; 945 s; 917 s; 878 vs; 845 vs; 805 vs; 790 s; 772 s; 740 vs; 720 vs; 700 vs; 660 s; 635 s; 615 s; 600 s; 570 s; 510 vs; 480 s; 435 vs. EI- und CI-Massenspektren s.¹. Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren M^+ Ber. 258.08096, Gef. 258.0808.

1-Phenyl-1,3-dihydro-2 λ^5 -benzophospholsäureanhydrid, **5**. 1.31 g (5.0 mmol) **2** werden in einem Schlenckgefäß mit 2.0 g (7.74 mmol) **4** 13 h auf 140 – 150°C erhitzt. Entstehendes Methylchlorid läßt man über einen angeschlossenen P_4O_{10} -Turm austreten. Das Reaktionsgemisch wird zweimal aus wenig Benzol umkristallisiert, zuletzt auf einer Glasfritte gesammelt und mit Ether gewaschen. Schmp. 92 – 94°C (Diastereomeregemisch). Ausbeute: 1.0 g, d.s. 42.5% d. Th., bezogen auf **2**. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2$ (470.45). Ber.: C 71.49; H 5.14; P 13.17; Gef.: C 71.60; H 5.14; P 12.97. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): 65.8 ppm (m) (Diastereomere). ^1H -NMR (CDCl_3/TMS): 3.38 ppm (m) ($-\text{CH}_2-$); 4.55 ppm (m) [$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$]; 7.13 ppm (m) (aromat.). IR-Spektrum (als Film) in cm^{-1} : 3160 w; 3070 m; 3035 m; 2912 w; 1602 m; 1497 s; 1482 s; 1417 s; 1399 s; 1341 w; 1255 b, vs; 1177 s; 1165 s; 1158 s; 1137 s; 1109 s; 1090 m; 1078 m; 1031 m; 835 s; 818 m; 800 m; 600 w; 570 m; 510 s; 483 s; 445 m; 428 m.

1-Phenyl-2-chlor-isophosphindolin, **8**. 39.0 g (148.5 mmol) **2** werden in 500 ml Toluol suspendiert. In einer Argonatmosphäre versetzt man die Suspension, die mit Eiswasser gekühlt wird, nacheinander mit 35.0 ml (46.9 g, 346.0 mmol) Silicochloroform und 45.0 ml (44.1 g, 558.0 mmol) Pyridin. Die Reaktionsmischung wird 4 1/2 h bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden die festen Bestandteile mittels einer Glasfritte abgetrennt und mit 200 ml Diethylether und 100 ml Toluol gewaschen. Das gelbe Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum und anschließend im Hochvakuum von der organischen Phase befreit. Aus dem erhaltenen braunen, viskosen Öl scheidet sich beim Versetzen mit 50 ml Toluol ein farbloser Niederschlag ab. Die Fällung wird durch Zusatz von 100 ml Pentan vervollständigt. Der Festkörper wird auf einer Fritte gesammelt, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und schließlich der Destillation über eine Brücke unterworfen. Das Destillat

erstarzt im Kühler. Ausbeute: 9.0 g, d.s. 24.6% d. Th. Schmp. 94–98°C (Diastereomeregemisch), Kp. ca. 130°C (10⁻³ Torr). C₁₄H₁₂ClP (246.68). Ber.: C 68.17; H 4.90; Cl 14.37; P 12.56. Gef.: C 68.64; H 4.91; Cl 13.44; P 11.96. ³¹P(¹H)-NMR (C₆H₆): 126.0 ppm (s), 139.0 ppm (s) (Diastereomere). ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): 3.5 ppm (m) (—CH₂—); 4.8 ppm (m) [—CH(C₆H₅)—]; 7.0 ppm (m) (aromat.). IR-Spektrum (als Film) in cm⁻¹: 2927 s, 2855 m; 1458 m; 1222 m. Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren M⁺ Ber. 246.03651, Gef. 246.0367.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für Sachbeihilfen. Der eine von uns (R.R.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktoranden-Stipendium.

LITERATUR

1. E. Fluck, R. Riedel und P. Fischer, *Phosphorus and Sulfur*, **33**, 115 (1987).
2. L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **52**, 827 (1969).
3. F. F. Blicke und S. Raines, *J. Org. Chem.* **29**, 204 (1964).
4. L. D. Quin und J. Szewczyk, *Phosphorus and Sulfur* **21**, 161 (1984).
5. W. P. Weber in: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, S. 328 ff. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1983.