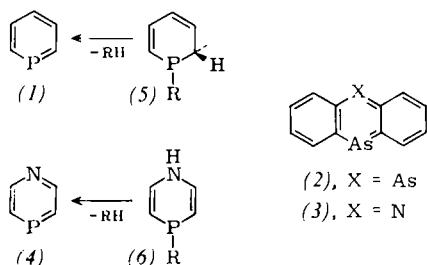


2,6-Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol

Von Gottfried Märkl und Dieter Matthes¹⁾

Unsere Kenntnisse über sechsgliedrige aromatische Phosphorheterocyclen des 3-bindigen Phosphors der Koordinationszahl 2 erstrecken sich bislang ausschließlich auf das Phosphabenzolsystem (1)^[1].

Die Existenzfähigkeit von $-P=N-$ und $-P=P-$ -Doppelbindungen des 3-bindigen Phosphors konnte bislang weder für die isolierten Doppelbindungen noch für mesomericestabilisierte Systeme bewiesen werden^[2]; grundsätzlich finden sich aber keine Argumente gegen die Existenz sechsgliedriger Phospha-Heteroaromatens mit weiteren Heteroatomen der 5. Hauptgruppe in 4- oder 3,5-Stellung des Phosphabenzolrings.

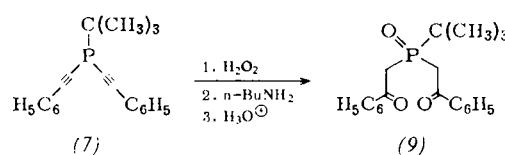


Die Tatsache, daß Diarsanthracen (2) (als 1,4-Diarsabenzol-Derivat)^[3] und Azaarsanthracen (3) (als 1-Aza-4-arsabenzol-Derivat)^[4] als nichtaromatische Dimere vorliegen^[5], dürfte auf eine Destabilisierung dieser Systeme durch die Dibenzanellierung zurückzuführen sein.

Für die beabsichtigte Darstellung von 1-Aza-4-phosphabenzolen (4) bietet die Synthese^[6] der 3,5-disubstituierten 4-Phenyl-1-aza-4-phospha-cyclohexa-2,5-dien-4-oxide eine Basis. Das Prinzip der Thermolyse von 1,2-Dihydrophosphabenzolen (5) zu Phosphabenzolen (1) sollte sich mit geeigneten Abgangsgruppen R [$-CH_2C_6H_5$; $-C(CH_3)_3$] am Phosphor auf das Azasystem (6) übertragen lassen.

Zur Synthese von 4-tert.-Butyl-2,6-diphenyl-1-aza-4-phospha-1,4-dihydrobenzol (11) wurde tert.-Butyl-bis(phenyl-äthinyl)-phosphan (7) (aus t-Butyl-PCl₂ und C₆H₅-C≡C-MgBr, Ausbeute: 75%, Fp=84°C, ν_{C=C}=2160 cm⁻¹) in sein Oxid (8) (Ausbeute: 98%, Fp=82°C, ν_{C=C}=2180 cm⁻¹, ν_{P=O}=1230 cm⁻¹) übergeführt und dessen n-Butylamin-Addukt nach Aguiar^[6] zum Diketon (9) hydrolysiert.

(9): Ausbeute: 56%, Fp=108°C (aus Äther/Petroläther); ν_{C=O}=1665 cm⁻¹. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): Phenyl-H: τ=1.85-2.8, 10 H (m); $-CH_2-$: τ=6.2, 4 H (d); $^2J_{P-H}$ =7 Hz; t-Butyl: τ=8.71, 9 H (d), $^3J_{P-H}$ =8 Hz.

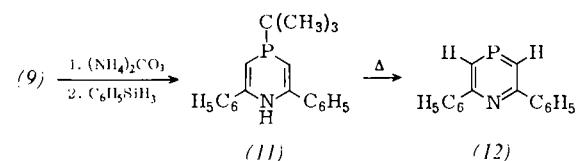


Das Diketon (9) reagiert mit (NH₄)₂CO₃ (24 Std., 100°C, Bombenrohr) mit 65% Ausbeute zum 4-tert.-Butyl-2,6-diphenyl-1-aza-4-phospha-cyclohexa-2,5-dien-4-oxid (10).

[*] Prof. Dr. G. Märkl und cand. chem. D. Matthes
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

(10): Fp=360 bis 362°C (aus Äthanol/Wasser), ν_{NH}=3250 cm⁻¹ (s), ν_{C=C}=1620 cm⁻¹ (st). - ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): Phenyl-H: τ=2.87, 10 H (s); Vinyl-H: τ=4.7, 2 H (dd), $^2J_{P-H}$ =4 Hz, $^4J_{NH-H}$ =1 Hz; tert. Butyl: τ=9.03, 9 H (d), $^3J_{P-H}$ =10 Hz; NH: τ=1.73.

Phenylsilan (72 Std. in siedendem Toluol) reduziert das Oxid mit 74% Ausbeute zum freien Phosphan (11).



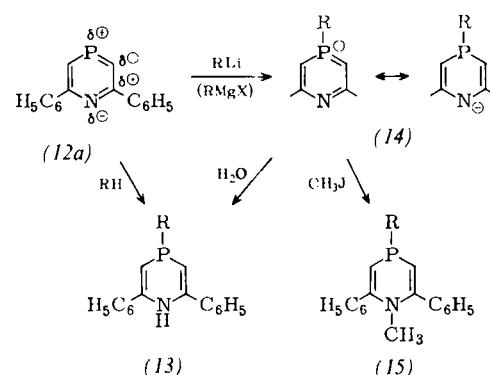
(11): Fp=258 bis 261°C (Zers.); ν_{C=C}=1620 cm⁻¹ (st). - Massenspektrum: m/e=307, rel. Int. 13.5% (M); 250, rel. Int. 100% (M-C₄H₉); 219, rel. Int. 5.4% (M-C₄H₉P). ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): Phenyl-H: τ=2.6, 10 H (s); Vinyl-H: τ=4.92, 2 H (dd), $^2J_{P-H}$ =7 Hz, $^4J_{NH-H}$ =1 Hz; tert.-Butyl: τ=8.8, 9 H (d), $^3J_{P-H}$ =10 Hz.

Methyljodid-Quartärsalz von (11): Ausbeute: 68%, Fp=229 bis 230°C. - ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): CH₃: τ=8.04 (d), $^2J_{P-H}$ =6.5 Hz.

Entsprechend der Erwartung wird das Phosphan (11) bei 260 bis 280°C glatt und quantitativ gespalten. 2,6-Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol (12) destilliert im Hochvakuum als schwach gelbes, viskoses Öl ab.

(12): Massenspektrum: m/e=249, rel. Int. 100% (M); 172, rel. Int. 23% (M-C₆H₅); 146, rel. Int. 19% (M-C₆H₅CN); 102 rel. Int. 27% (C₆H₅-C≡CH). - ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1): Phenyl-H: τ=1.84-3.0 (m); H_α: τ=1.34 (d), $^2J_{P-H}$ =18 Hz. - Die Lage der Signale der Ringprotonen H_α von (12) entspricht der Lage der Signale der α -Protonen in den Phosphabenzolen (z. B. τ=1.2 für 3,4,6-Triphenylphosphabenzol, $^2J_{P-H}$ =38 Hz^[18]), die P-H-Kopplung ist aber deutlich kleiner. Damit weist sich (12) als Heteroaromat aus, eine Annahme, die durch das ³¹P-NMR-Spektrum gestützt wird: δ=-245.4 ppm (t), $^2J_{H-P}$ =18 Hz (H₃PO₄ extern). Der Wert liegt bei noch tiefem Feld als der für 2,4,6-Triphenyl-phosphabenzol [δ=-178 ppm (m)].

Die Chemie von (12) ist überraschend und zeigt deutlich den Einfluß der Azasubstitution. Das Phosphabenzol-Ringsystem zeigt keine Nucleophilie, ist aber ausgeprägt elektrophil^[19]. Diese Reaktivität des 3-bindigen Phosphors mit der Koordinationszahl 2 wird durch den Stickstoff in 4-Stellung beträchtlich gesteigert (die in (12a) angedeutete Verteilung der π -Elektronendichten ist in Übereinstimmung mit CNDO/2-Rechnungen^[10] am Phosphorin-system). (12) reagiert mit metallorganischen Verbindun-



gen (RLi und $RMgX$) und – im Gegensatz zum Phosphabenzol – auch mit schwachen Nucleophilen, wie Alkoholen, Phenolen, Thioalkoholen und Aminen unter Addition des Nucleophils am Phosphor.

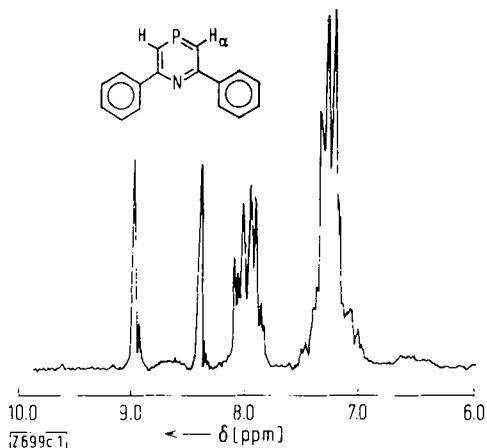


Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol (12).

(13a), $R = -OC_2H_5$, Ausbeute: 78%, $Fp = 117$ bis $120^\circ C$.

Massenspektrum: $m/e = 295$, rel. Int. 11.4% (M); 249, rel. Int. 100% ($M - C_2H_5OH$) [$= M(12)$]; 250, rel. Int. 50% [$M(12) + H$]; 248, rel. Int. 89% [$M(12) - H$].

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Phenyl-H: $\tau = 2.2$ – 2.6 , 10 H (m); $-OCH_2-$: $\tau = 6.25$ (q), 6.44 (q), 2 H, $^3J_{P-H} = 3.5$ Hz, $^3J_{H-H} = 3.5$ Hz; $-CH_3$: $\tau = 8.67$ (t), 8.71 (t) 3 H, $^3J_{H-H} = 3.5$ Hz; Vinyl-H: $\tau = 4.32$ (dd), $^2J_{P-H} = 4$ Hz, $J_{NH-H} = 1$ Hz; $\tau = 4.12$ (d), $^2J_{P-H} = 19$ Hz; 2 H; (wahrscheinlich liegt ein Gemisch mit äquatorialer und axialer Anordnung der Äthoxygruppe am Phosphor vor).

(13b), $R = -OC_6H_5$, Ausbeute: 64%, $Fp = 197$ bis $199^\circ C$.

Massenspektrum: M tritt nicht auf; $m/e = 266$, rel. Int. 2.1% ($M - C_6H_5OH$); 249, rel. Int. 100% ($M - C_6H_5OH$) [$= M(12)$]; 248, rel. Int. 60% [$M(12) - H$].

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Phenyl-H: $\tau = 3.32$ – 3.95 , 15 H (m); Vinyl-H: $\tau = 5.6$, 2 H (dd), $^2J_{P-H} = 4$ Hz, $J_{NH-H} = 1$ Hz.

(13c), $R = -SCl(CH_3)_2$, Ausbeute: 59%, Fp (Oxid) = 263– $265^\circ C$.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Phenyl-H: $\tau = 2.3$ – 2.78 , 10 H (m); Vinyl-H: $\tau = 4.5$, 2 H (dd), $^2J_{P-H} = 2.5$ Hz, $J_{NH-H} = 1$ Hz; $S-CH$: $\tau = 6.95$, 1 H (2 Septetts), $^3J_{H-H} = 3$ Hz, $^3J_{P-H} = 1$ Hz; CH_3 : $\tau = 8.68$, 6 H (d).

Bei der Umsetzung von (12) mit metallorganischen Verbindungen entstehen zunächst die mesomeren Anionen (14). Deren Hydrolyse ergibt die Phosphane (13), ihre Alkylierung die N -Alkylphosphane (15).

tert.-Butyl-MgCl liefert das Phosphan (11) mit 72% Ausbeute.

Mit Phenyllithium bildet sich (13d), $R = C_6H_5$, mit 58% Ausbeute: schwach gelbe Nadeln, $Fp = 145$ bis $146^\circ C$. – Massenspektrum: $m/e = 327$, rel. Int. 100% (M); 328, rel. Int. 24% ($M + H$); 326, rel. Int. 6% ($M + H$); 250, rel. Int. 64% ($M - C_6H_5$); 219, rel. Int. 48% ($M - PC_6H_5$). – 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Phenyl-H: $\tau = 1.8$ – 2.8 , 15 H (m); Vinyl-H: $\tau = 4.68$, 2 H (dd), $^2J_{P-H} = 7$ Hz, $^4J_{NH-H} = 1$ Hz.

Nach dem Versetzen der Lösung von (14), $R = C_6H_5$, mit Methyljodid läßt sich das N -Methyl-Derivat (15), $R = C_6H_5$, mit 42% Ausbeute isolieren: farblose Kristalle, $Fp = 194$ – $196^\circ C$. – 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Phenyl-H: $\tau = 2.32$ – 2.72 , 15 H (m); Vinyl-H: $\tau = 3.63$, 2 H (s); $N-CH_3$: $\tau = 6.32$, 3 H (s).

Eingegangen am 4. August 1972 [Z 699c]

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966). G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458, 944 (1967), A. J. Ashe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).

[2] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 20ff.

[3] L. Kalb, Liebigs Ann. Chem. 423, 39 (1921).

[4] H. Wieland u. W. Rheinheimer, Liebigs Ann. Chem. 423, 1 (1921).

[5] H. Veermer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 1323; 3255.

[6] J. C. Williams, J. A. Kuczowski, N. A. Portnoy, K. S. Yong, J. D. Wunder u. A. M. Aguiar, Tetrahedron Lett. 1971, 4749.

[7] G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1971, 1215; G. Märkl u. D. E. Fischer, ibid. 1970, 645; G. Märkl u. K.-H. Heier, Angew. Chem. 84, 1067 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).

[8] F. Lieb, Dissertation, Universität Würzburg 1969.

[9] G. Märkl, A. Merz u. F. Lieb, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967). G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1968, 3611.

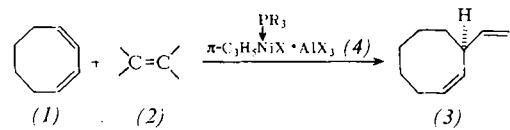
[10] H. Oehling u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1970, 4941.

Eine katalytisch verlaufende asymmetrische Synthese

Von Borislav Bogdanović, Biserka Henc, Burkhard Meister, Horst Pauling und Günther Wilke¹⁾

Bisher sind nur relativ wenige Beispiele von katalytisch verlaufenden asymmetrischen Synthesen bekannt. Hohe optische Reinheiten wurden ausschließlich bei Hydrierungen mit optisch aktiven Katalysatoren erzielt, wobei sich die chiralen Zentren unter C–H-Verknüpfung bilden^[1].

Im Rahmen unserer Untersuchungen^[2] über die Oligomerisation von Olefinen mit π -Allylnickelhalogenid-Lewis-säure-Systemen unter dem steuernden Einfluß von Phosphanen haben wir Katalysatoren entwickelt, mit denen 1,3-Cyclooctadien (1) und Äthylen (2) zu optisch aktivem 3-Vinylcycloocten (3) mit einer optischen Reinheit von bis zu 70% verknüpft werden können.



Die Katalysatoren (4) werden z. B. aus π -Allylnickelchlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid und einem optisch aktiven Phosphan (Verhältnis 1:2.5:1.2), dessen Reste R oder dessen P-Atom chiral sind, in Methylenechlorid oder Chlorbenzol hergestellt. Man legt die Katalysatorlösung und 1,3-Cyclooctadien vor und leitet Äthylen ein.

[*] Dr. B. Bogdanović, Dr. B. Henc, Dr. B. Meister [**]. Dr. H. Pauling [***] und Prof. Dr. G. Wilke,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
433 Mülheim, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] jetzt Continental Gummi Werke AG, Hannover.

[***] jetzt Hoffmann La Roche, Basel (Schweiz).