

UNERWARTETES REDOXVERHALTEN BEI CYCLISIERUNGSVERSUCHEN AN *o*-PHENYLENDIPHOSPHINDERIVATEN *

K. ISSLEIB, H. SCHMIDT und E. LEISSRING

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D.D.R. - 4050 Halle (Saale), Weinbergweg 16 (D.D.R.)

(Eingegangen den 5. Januar 1987)

Summary

Cyclisation reactions of *o*-phenylenediphosphine derivatives to *P*-heterocycles are frequently characterised by unexpected pathways by oxidative P-P bond formation to 1,2,5,6-tetraphospha-3,4-7,8-dibenzo-2,6-diorgano-bicyclo[3.3.0]octanes (TPBOct). The formation of the latter was investigated in detail by use of different oxidising agents and the TPBOct obtained, were characterised by NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

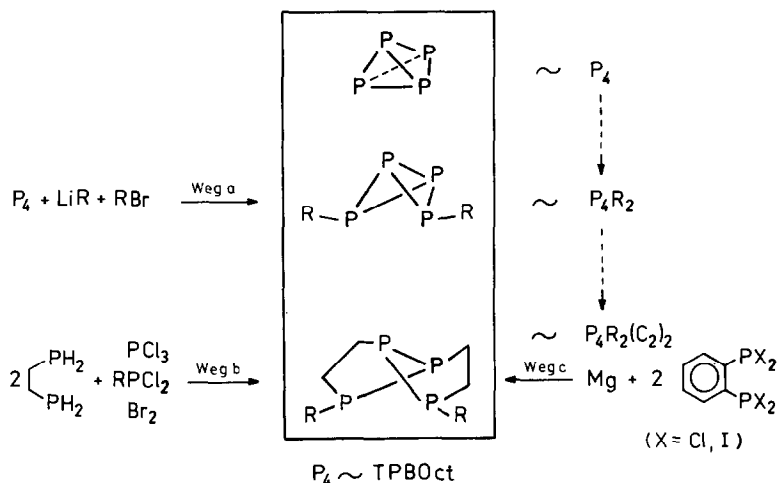
Cyclisierungsreaktionen von *o*-Phenyldiphosphinderivaten zu *P*-Heterocyclen sind häufig durch unerwartete Nebenreaktionen unter oxidativer P-P-Bindungsknüpfung zu 1,2,5,6-Tetraphospha-3,4-7,8-dibenzo-2,6-diorgano-bicyclo[3.3.0]octanen (TPBOct) gekennzeichnet. Die Bildung letzterer wird eingehender durch Einsatz verschiedener Oxydationsmittel untersucht und die resultierenden TPBOct anhand ihrer NMR-Daten charakterisiert.

1,2,5,6-Tetraphospha-bicyclo[3.3.0]octane (TPBOct)

TPBOct lassen sich als Derivate des P_4 -Moleküls auffassen, wobei eine Tetraederkante aufgespalten und durch zwei Substituenten R abgesättigt, zwei weitere nach Spaltung durch C_2 -Bausteine überbrückt wurden (vgl. Schema 1).

Während ein erster Abkömmling des P_4 der Zusammensetzung R_2P_4 kürzlich durch direkten Abbau an weissem Phosphor erhalten werden konnte (Weg a) [1],

* Dedicated to Professor Luigi Sacconi in recognition of his important contributions to organometallic chemistry.



SCHEMA 1. Von P_4 formal abgeleitete Bildung der TPBOct und deren experimenteller Zugang.

sind 1,2,5,6-Tetraphospha-bicyclo[3.3.0]octane bislang ausschliesslich durch Aufbaureaktionen via P–P-Kopplung zugänglich.

Baudler beobachtete bei Cyclisierungsversuchen am 1,2-bis-Phosphinoethan mit Halogenphosphinen oder Brom die Bildung eines ersten TPBOctangerüsts (Weg b) [2]. Zu 3,4–7,8-dibenzokondensierten 2,6-dihalogen-substituierten Derivaten gelangte man nach Weg c jüngst über eine reduktive P–P-Bindungsknüpfung an *o*-Phenylendiphosphintetrahalogeniden [3].

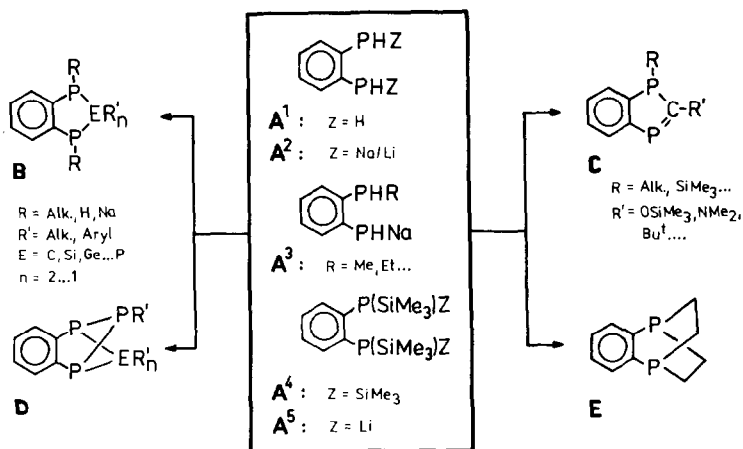
Wir stiessen nun in Studien zum Cyclisierungsverhalten an *o*-Phenylendiphosphinderivaten auf analog strukturierte TPBOctane, über deren Herstellung und spektroskopische Charakterisierung im folgenden berichtet werden soll.

Unerwartetes Redoxverhalten an *o*-Phenylendiphosphinderivaten (A^1 – A^5)

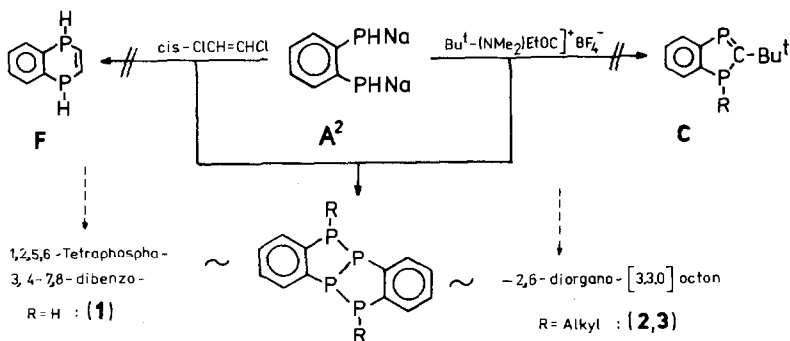
Im Rahmen von Untersuchungen zum Cyclisierungsverhalten von *o*-Phenylendiphosphinderivaten A^1 – A^5 konnten, wie Schema 2 veranschaulicht, 2-Organoelement-1,3-benzodiphospholene (**B**) [4], Benzodiphosphole (**C**) [5], 1,2,3-Triphospha-4-element-5,6-benzo-bicyclo[2.1.1]hexane (**D**) [6] und ein 1,4-Diphospha-2,3-benzobicyclo[2.2.1]octan (**E**) [7] erhalten werden.

Bei der Mehrzahl der Umsetzungen zu **B** bis **E**, insbesondere aber in Versuchen, um durch Reaktion von dimetalliertem *o*-Phenylendiphosphin (A^2) mit *cis*-ClCH=CHCl zum benzokondensierten 1,4-Dihydro-1,4-diphosphorin (**F**) zu gelangen, aber auch bei einer Reihe von Cyclisierungsexperimenten mit Carbeniumsalzen zu 2-alkylsubstituierten Benzodiphospholen (**C**), war im Verlauf von Redoxreaktionen eine oxidative P–P-Bindungsknüpfung und damit Bildung von 1,2,5,6-Tetraphospha-3,4–7,8-dibenzo-2,6-diorgano-bicyclo[3.3.0]octanen (**1–3**) zu beobachten, wie Schema 3 darlegt.

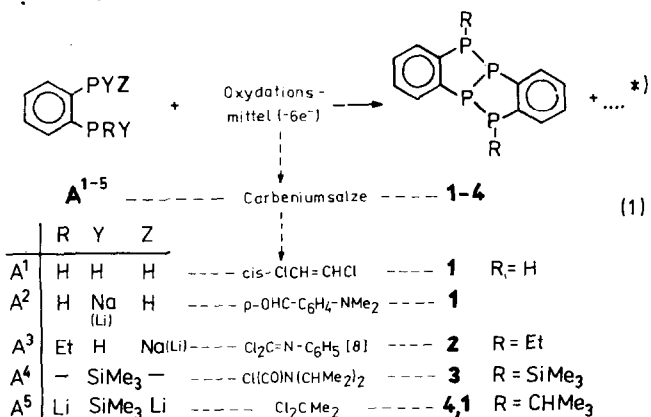
Eine systematische Untersuchung unter Variation der Oxidationsmittel zeigte nun, dass sowohl *o*-Phenylendiphosphin (A^1), dessen *P*-Ethylderivat als auch das



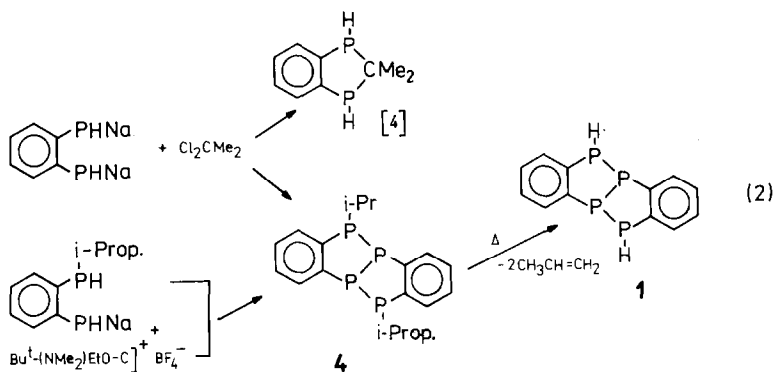
SCHEMA 2. Beispiele zur Bildung von *P*-Heterocyclen via *o*-Phenylendiphosphinäquivalenten (A¹–A⁵).



SCHEMA 3. Unerwartete P–P-Bindungsknüpfung zu TPBOct unter Einsatz von A².



* Die im Reaktionsverlauf nach Gl. 1 zu erwartenden Reduktionsprodukte wurden nicht näher charakterisiert.



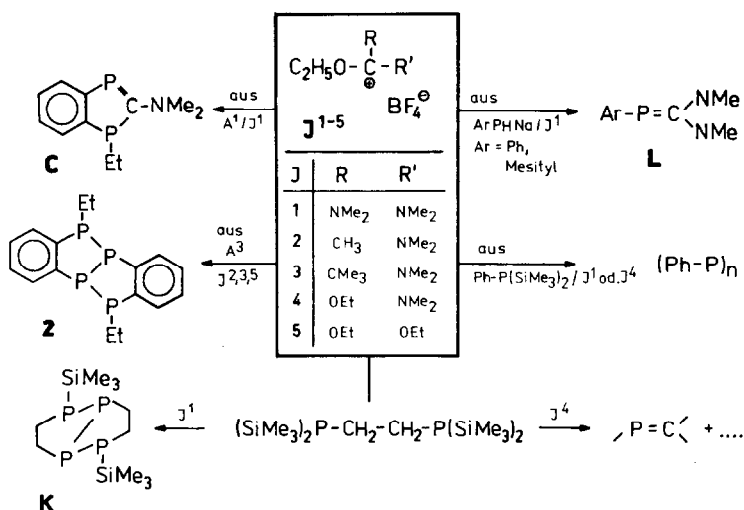
am Phosphor persilylierte Produkt (A^4) und deren P -metallierten Abkömmlinge A^2 , A^3 , A^5 mit verschiedenartigen Elektrophilen im Sinne einer derartigen oxidativen Cyclisierung nach Gl. 1 reagieren.

Während für verschiedene Dihalogenalkeane [9], als auch von Isonitrildichloriden [10] oxidative P - P -Bindungsknüpfungen bekannt sind, wurde unseres Wissens in der Reaktion zwischen Ph_2PLi und *cis*- $ClCH=CHCl$ bisher nur normales Substitutionsverhalten zu *cis*- $Ph_2PCH=CHPh_2$ [11] festgestellt. Für 2,2-Dichlorpropan war neben der Existenz des bereits beschriebenen 2,2-Dimethyl-benzo-diphospholens [4] ebenfalls eine TPBOctanbildung zu beobachten. Wie ^{31}P -NMR- und Massenspektren belegen, erfolgt auch hier eine Zweifach-alkylierung des P_4 -Gerüsts zum 2,6-Di-isopropylderivat **4**, was einen Rückschluss auf die intermediäre Bildung von 2-Chlorpropan als reduziertes Produkt von Cl_2Me_2 zulässt. **4** fällt hier verunreinigt an und bei Versuchen einer destillativen Reinigung wird offenbar Propylen abgespalten, da eindeutig **1** zu isolieren war. Das nach Gl. 2 gebildete **4** ist mit dem aus P -*i*-Propyl- P' -natrium-diphosphinobenzol und $Bu^t(NMe_2)C_2H_5OC]^+ BF_4^-$ resultierendem Produkt identisch. Den Gesamtreaktionsverlauf veranschaulicht Gl. 2.

Unerwartet ist auch das Ergebnis der Umsetzungen mit $Cl(CO)NR_2$ bzw. verschiedenen Carbeniumsalzen J^1 - J^5 , das zugleich einen Einblick in die Komplexität der hierbei ablaufenden Reaktionen vermittelt wie Schema 4 zeigt.

Arylsubstituierte Monalkaliphosphide reagieren mit Carbeniumsalzen wie J^1 zu Phosphoalkenen (z.B. **L**) [12]. Analog hierzu bildet A^2 mit J^1 das zu erwartende Benzodiphosphol **C**, mit J^2 , J^3 und J^5 wird dagegen oxidativ **2** erhalten. Orientierende Umsetzung von Carbeniumsalzen J^1 bzw. J^4 mit Trimethylsilyl-phosphinen belegen, dass auch hier Redoxreaktionen im Vordergrund stehen. So liefert das Phenyl-bis-trimethylsilylphosphin in beiden Fällen "Phenylphosphor" [13] und im Falle des bifunktionellen 1,2-Bis(trimethylsilylphosphino)-ethans erfolgt durch J^1 Oxidation zum 1,2,5,6-Tetraphospha-2,6-bis-trimethylsilyl-bicyclo [3.3.0]octan **K** [14]. Die Umsetzung des gleichen Phosphins mit J^4 (Austausch einer Dimethylaminogruppe gegen den Ethoxyrest) führt zu einem Substanzgemisch, wobei ^{31}P -NMR-spektroskopisch $P=C$ -Bindungsbildung nachweisbar ist, was somit die Empfindlichkeit des Redoxpotentials der eingesetzten Carbeniumsalze bezüglich der Variation ihres Substituentenmusters unterstreicht.

Zur weiteren Strukturcharakterisierung der TPBOctane wurde **2** nach Gl. 3 geschwefelt. Bemerkenswerterweise erfolgt selbst mit einem Überschuss an S_8 eine



SCHEMA 4. Vergleich der Reaktionswege der Umsetzungen von A^1-A^3 bzw. Arylphosphiden mit verschiedenartigen Carbeniumsalzen.

Tetraphospha-disulfidbildung, wobei ein symmetrisch substituiertes Derivat **5a** oder **5b** resultiert, ^{31}P -NMR-spektroskopisch wird ebenfalls ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrum registriert.

Insgesamt verhält sich das *o*-Phenyldiphosphin A^1 sowie dessen Derivate A^2 bis A^5 gegenüber den verschiedenen aufgeführten Elektrophilen im Sinne eines Reduktionsmittels und damit anders als bekannte primäre aromatische Phosphine, wofür die *o*-Difunktionalisierung am Aromaten und die damit verbundene räumliche Nähe der zweiten PH_2 - bzw. PYZ -Gruppierung verantwortlich sein dürfte. Von untergeordneter Bedeutung dabei ist die Hybridisierung der C-Atome in der C_2 -Brücke, wie die Resultate vergleichender Untersuchungen an 1,2-Diphosphinoethanderivaten [14] zeigen.

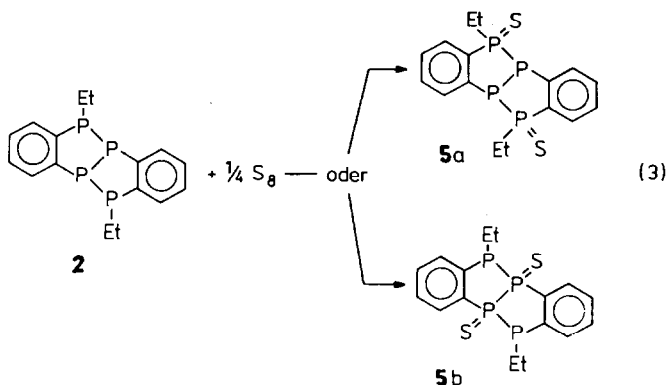


TABELLE 1

{¹H}-³¹P-NMR-DATEN DER 1,2,5,6-TETRAPHOSPHA-BICYCLO-OCTANE 1-4, I, II UND K SOWIE DES DISULFIDES 5

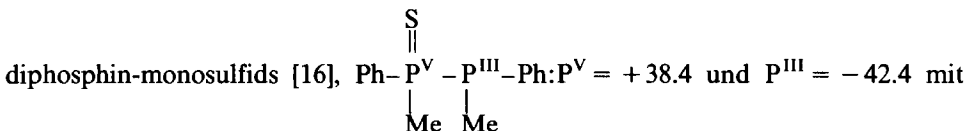
Nr./R	δ(A) (P ² P ⁶)	δ(B) (P ¹ P ⁵)	J _{AB}	J _{A'B}	J _{AA'}	J _{BB'}
I ^a	-65.4	-23.3	224.2	20.0	2.3	237.7
II ^a	AA'BB'-Aufspaltungsmuster, bei 36.99 ppm zentriert					
1/H	-44.1	-1.4	230.0	3.6	0.25	255.8
2/Et	35.6	3.2	263.2	5.6	1.3	275.0
3/SiMe ₃	-35.3	-5.0	238.0	24.5	0	253.0
4/CHMe ₂	52.7	-1.3	253.6	25.0	6.7	187.2
5/Et ₁ S	84.75 (P=S)	-50.8 (P ^{III})	277.4	16.44	5.8	270.9
K	-65.0	-22.8	224.2	20.2	0	238.0

^a I = 1,2,5,6-Tetraphospha-bicyclo[3.3.0]octan [2]; II = 1,2,5,6-Tetraphospha-3,4-7,8-dibenzo-2,6-diido[3.3.0]octan [3].

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von 1-4 sind wegen der komplizierten Kopplungsverhältnisse von geringem Aussagevermögen *. Der Vergleich der {¹H}-³¹P-Spektren mit denen der bekannten TPBOctane I und II, insbesondere aber die Grössen der verschiedenen P-P-Kopplungskonstanten (vgl. Tabelle 1) unterstreichen die 1,2,5,6-Tetraphospha-bicyclo[3.3.0]octangerüststruktur. So werden für 1-3 jeweils Resonanzen im Bereich um 0 ppm für die Brücken-P-atome und für die R-substituierten P-atome Resonanzlagen, die im Erwartungsbereich sekundärer (1) silylierter (3) oder alkylsubstituierter (2) Arylphosphine [15] liegen, mit typischen AA'XX'-Vierspinaufspaltungsmustern, registriert.

Die beobachteten Kopplungen liegen im typischen Grössenbereich, wie sie für vier direkt miteinander verknüpfte P-Atome zu erwarten sind [2]. Deutliche Veränderungen in den Resonanzlagen sind von 5a, b gegenüber 2 zu verzeichnen. Der Vergleich mit den Resonanzsignalen des P,P'-Dimethylamino-P,P'-diphenyl-



J(PP) 160 Hz: erlaubt eine Zuordnung in 5 mit δ(P=S) +84.75 und δ(P^{III}) -50.8 ppm.

In den Massenspektren von 1-5 finden sich neben den Molpeaks die zu erwartenden Bruchstücke, die durch Verlust der Substituenten R und den Abbau des P₄-Gerüsts (Verlust von P₁, P₂, P₃-Einheiten) charakteristisch sind.

* Für z.B. 5 finden sich im ¹³C-NMR-Spektrum die zu erwartenden sechs Signalgruppen im Aromatenbereich bei +130.5, 131.8, 132.4 und 135.0 ppm für die H-substituierten und weitere Multipletts bei +139.3 und 140.5 ppm für die mit P-verknüpften Aromaten-C-atome.

Experimentelles

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Bildung von 1–4 werden nur jene Umsetzungen beschrieben, bei denen die Reaktionsprodukte mit grösseren Ausbeuten zu erhalten waren. Sämtliche Arbeiten werden unter Argon und Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Daten dient eine Spektrometer Varian HA-100 bzw. Bruker WP-200. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85%ige H_3PO_4 , wobei negatives Vorzeichen Hochfeldverschiebungen bedeuten. Die Massenspektren werden mit einem Varian CH-8 bei 70 eV aufgenommen.

1,2,5,6-Tetraphospha-3,4–7,8-dibenzo-bicyclo[3.3.0]octan (1)

4.25 g *o*-Phenylidiphosphin (30 mmol) werden mit 0.7 g Natrium (30 mmol) in 50 ml THF im Verlauf von etwa 8 h metalliert. Zur so erhaltenen Phosphidlösung A^2 gibt man bei $-78^\circ C$ portionsweise unter Rühren 7.4 g ¹Butyl-ethoxy-dimethylaminocarbenium-tetrafluoroborat (30 mmol). Nach langsamem Erwärmen lässt man über Nacht stehen und filtriert den gebildeten farblosen Niederschlag über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte ab. Aus dem Filtrat wird **1** durch fraktionierte Destillation isoliert. Ausbeute 1.1 g (26.5%); Sdp. $195-200^\circ C/0.03$ mmHg farblose Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen.

Gef.: P, 43.8. $C_{12}H_{10}P_4$ ber.: P, 44.5%. Mol.-Gew. 278.2. **1** entsteht auch auf gleiche Weise aus *o*- $C_6H_4(PHM)_2$ (M = Na oder Li) und *cis*-ClCH=CHCl in THF bzw. Ether mit etwa 30%iger Ausbeute.

1,2,5,6-Tetraphospha-3,4–7,8-dibenzo-2,6-diethyl-bicyclo[3.3.0]octan (2)

5.1 g *P*-Ethyl-*o*-phenylendiphosphin (30 mmol) werden mit 0.7 g Natrium (30 mmol) unter Rühren in 50 ml THF zu A^3 metalliert. Nach vollständigem Lösen des Natriums werden bei $-40^\circ C$ unter Rühren 7.4 g (30 mmol) *t*-Butyl-ethoxy-dimethylaminocarbenium-tetrafluoroborat zugesetzt. Das zunächst dunkelrote Reaktionsgemisch verändert sich über Nacht nach orange-gelb. Der Niederschlag wird wie üblich abgetrennt und **2** wie zuvor beschrieben aus dem Filtrat isoliert.

Ausbeute 1.6 g (32%); Sdp. $203-205^\circ C/1$ mmHg. Gef.: P, 36.6. $C_{10}H_{18}P_4$ ber.: P, 37.1%; Mol.-Gew. 334.2.

1,2,5,6-Tetraphospha-3,4–7,8-dibenzo-2,6-bis-trimethylsilyl-bicyclo[3.3.0]octan (3)

4.3 g persilyliertes *o*-Phenylendiphosphin A^4 (0.01 mol) werden in Ether bei $-40^\circ C$ mit 0.02 mol Lithiumbutyllösung metalliert. Man lässt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht stehen und tropft dann bei $-40^\circ C$ unter Rühren 0.01 mol ClC(O)N(isopropyl)₂ zu.

Innerhalb von 2 h lässt man das Reaktionsgemisch sich auf Raumtemperatur erwärmen. Danach kühlt man erneut auf etwa $-10^\circ C$ ab und fügt 0.01 mol Trimethylchlorsilan, gelöst in 100 ml Ether, zu. Nach einigen Stunden fällt ein feinkörniger Niederschlag, den man abfiltriert.

Aus der über einer mit Kieselgur bedeckten G3-Fritten-Lösung erhält man **3** durch fraktionierte Destillation. Das Destillat ist aber durch Ausgangsmaterial und andere nicht näher charakterisierte Nebenprodukte verunreinigt.

Ausbeute an **3** etwa 30%, Sdp. $170-180^\circ C/0.1$ mmHg.

1,2,5,6-Tetraphospha-3,4-7,8-dibenzo-2,6-diisopropyl-bicyclo[3.3.0]octan (4)

1.84 g (0.01 mol) P-*i*-Propyl-*o*-phenylendiphosphin werden in 100 ml THF bei -78°C unter Rühren mit 0.01 mol Lithiumbutyl metalliert. Man hält das Reaktionsgemisch etwa 1 h bei dieser Temperatur und gibt dann portionsweise *t*-Butyl-ethoxy-dimethylaminocarbenium-tetrafluoroborat zu. Nach einigen Stunden hat sich bei Raumtemperatur ein farbloser Niederschlag gebildet, der über eine mit Kieselgur bedeckten G-3-Fritte abfiltriert wird. Das THF-Filtrat wird schonend eingengt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Das auf diese Weise hergestellte **4** ist nicht exakt sauber.

4 entsteht auch als Nebenprodukt im Verlauf der Umsetzung von **A**² mit 2,2-Dichlorpropan. Der Reaktionsverlauf zu **4** ist hier eindeutig durch Metall-Halogen-Austauschvorgänge zu interpretieren. **4** durch Vakuumdestillation rein zu isolieren scheiterte, da offensichtlich durch thermische Belastung von **4** Isopropylen abspaltet, wobei sich eindeutig **1** bildet.

P-sulfid von 2

1 g (0.003 mol) **2** werden in 20 ml Benzol gelöst und mit 0.2 g Schwefel (0.006 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach Einengen wird der erstarrte ölige Rückstand aus wenig Benzol und Methanol umkristallisiert. Ausbeute nahezu quantitativ, Schmp. (Zers.) $182-185^{\circ}\text{C}$.

Gef.: P, 31.30; S, 17.98; C, 48.03; H, 4.75. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}_4\text{S}_2$ ber.: P, 31.10; S, 16.08; C, 48.20; H, 4.52%; Mol.-Gew. 398.2.

1,2,5,6-Tetraphospha-2,6-bis-trimethylsilyl-bicyclo[3.3.0]octan (K)

1 g 1,2-Bis-trimethylsilyl-phosphinoethan und 0.61 g $\text{EtOC}(\text{NMe}_2)^+\text{BF}_4^-$ werden etwa 15 h in 150 ml Xylol unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages wird die Xylollösung NMR-spektroskopisch untersucht. Neben Ausgangsprodukten liegen etwa 30% **K** in der Lösung vor. Auf eine Reindarstellung von **K** wurde in diesem Zusammenhang vorläufig verzichtet [14].

Literatur

- 1 R. Riedel, H.-D. Hausen und E. Fluck, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1050.
- 2 M. Baudler, M. Warnau und D. Kock, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3838.
- 3 H.-J. Wörz, H. Pritzkow und H.P. Latscha, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 139 und 39 (1984) 1706; H.P. Stritt, H.-J. Wörz und H.P. Latscha, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1711.
- 4 K. Issleib, E. Leissring und M. Riemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519 (1984) 75.
- 5 K. Issleib, E. Leissring und H. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 15 und K. Issleib, H. Schmidt und P. Bergmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529 (1985) 216.
- 6 K. Issleib und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 K. Issleib, E. Leissring und H. Schmidt, *Z. Chem.*, 26 (1986) 446.
- 8 P. Bergmann, Teil der geplanten Dissertation.
- 9 K. Issleib und D.-W. Müller, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3175.
- 10 R. Appel, V. Barth, B. Brück, J. Hünerbein, F. Knoch und W. Paulen, *Nova Acta Leopoldina*, Neue Folge 264, Bd. 59 (1985) 40.
- 11 J.P. Mitchner und A.M. Aguiar Org. Preparative Procedures X, 1 (1969) 259.
- 12 H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer, *Z. Chem.*, 21 (1981) 407.
- 13 S. Bieler, Diplomarbeit MLU Halle-Wittenberg, 1986.
- 14 K. Issleib et al., Publikation in Vorbereitung.
- 15 G.M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds Vol. 1*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 16 L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 2381.