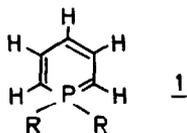


EIN BEITRAG ZUM PROBLEM DER "NICHTKLASSISCHEN" PHOSPHABENZOLE

Gottfried Märkl und Andreas Merz
 Institut für Organische Chemie
 der Universität Würzburg

(Received in Germany 6 May 1968; received in UK for publication 16 May 1968)

Die Bindungsverhältnisse in dem sogenannten "nichtklassischen" Phosphabenzol 1 mit pentavalentem Phosphor der Koordinationszahl 4 - deren erster Vertreter, das 1.1-Diphenyl-1-phosphabenzol 2 ($\underline{1}, R = C_6H_5$) von uns dargestellt wurde [1] - sind noch weitgehend ungeklärt.



Während S.F.Mason [2] ein neuartiges aromatisches System des anti-Hückel oder Moebius-Typs [3,4] vorschlägt, lassen HMO-Rechnungen von R.Vilceanu [5] eine Alternative zwischen der Auffassung von M.J.S.Dewar [6] mit Phosphor als Konjugationssperre (Isolatorwirkung des Heteroatoms) und dem Fukui-Modell [7], nach dem 1 ein normales, stabiles aromatisches System darstellt. Eine Entscheidung erfordert weitere experimentelle Befunde.

Während der synthetische Zugang zum 1.1-Diphenyl-1-phosphabenzol 2 schwierig ist, lassen sich 2.4.6-triphenylsubstituierte Derivate 5 aus dem Phosphabenzol 3 [8] durch Alkylierung der 1.2.4.6-Tetraphenylphosphabenzolanionen 4 direkt in einer "Eintopfreaktion" darstellen:

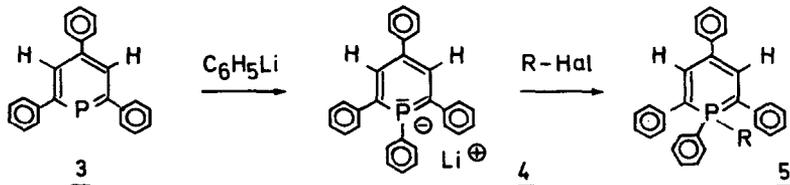


Tabelle 1 gibt eine Übersicht der rein erhaltenen 1.1-disubstituierten Phosphabenzole 5. Im Gegensatz zum unsubstituierten Phosphabenzol 2 kristallisieren diese Derivate sehr schön in tiefroten Nadeln und Spießen.

In Substanz völlig stabil, sind auch die tieffarbigen, fluoreszierenden Lösungen im Gegensatz zu 2 nur in geringem Maße autoxidabel.

<u>2</u> R =	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅
Fp [°C]	169-170	151-152	201-203
Ausb. [%]	76	72	42
Elektronenspektren λ _{max} , nm (log ε) ⁺	518(3.97); 398(3.84) 335(4.26); 229(4.38) 212(4.37);	513(3.95); 400(3.78) 335(4.32); 228(4.50) 215(4.45);	514(3.93); 394(3.73) 345(4.21); 264(4.26) 242(4.30);
IR-Banden (KBr)[cm ⁻¹]	1255,1280 (s); 1562,1587 (s);	1252,1280 (s); 1570,1596 (s);	1260,1280 (s); 1566,1592 (s);
NMR-Spektren-CH ₃ : (CDCl ₃), τ	7.93(d), ² J _{P-H} 13 Hz; H _{3.5} : 2.58(d) ³ J _{P-H} 37.5 Hz; arom. H: 2.4-3.25(m);	-CH ₃ : 8.97(2t), ³ J _{P-H} 19 Hz, J _{H-H} 7 Hz; -CH ₂ -: A ₂ B-Spektrum, zentr. bei 7.49τ; H _{3.5} : 2.38, ³ J _{P-H} 41 Hz; arom.H: 2.2-3.3 (m);	

+ in Cyclohexan

TABELLE 1

Abbildung 1 zeigt die Elektronenspektren der Phosphabenzole 2 für R= CH₃, C₂H₅. Der Phosphinalkylencharakter von 2 wird durch die Protonierbarkeit durch starke Säuren und das damit verbundene völlige Verschwinden der langwelligen Absorptionsbanden offenkundig.

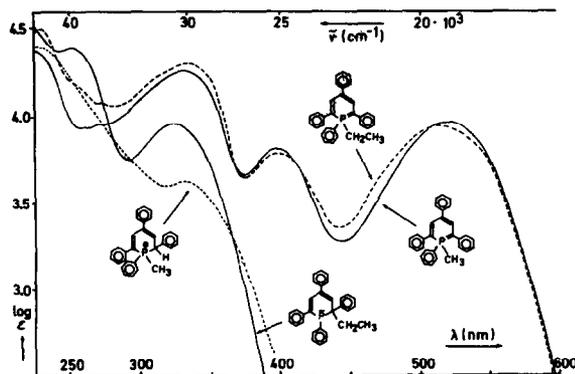


ABBILDUNG 1

Im NMR-Spektrum von 2, R= CH₃ (Abb.2) liegen die Protonen H_{3.5} des Phosphabenzolrings bei relativ tiefem Feld; die Kopplungskonstante (³J_{P-H} 37.5 Hz) ist größer als übliche ³J_{P-H} Werte des koordinativ 4-wertigen Phosphors, ist aber vergleichbar z.B. dem in 6-Stellung unsubstituierten Tetraphenyl-diphospha-1.3.5-triazin, ³J_{P-H} 40.3 Hz [9].

Die chemische Verschiebung der ³¹P-Kernresonanz für R= CH₃, δ = +6.5 ppm (m)(H₃PO₄ ext. Standard) liegt bei deutlich höheren Feldstärken als für koordinativ 4-wertigen Phosphor gefundene Werte in Phosphoniumsalzen [10],

Phosphinalkylenen [11] und den isoelektronischen Phospha-1.3.5-triazinen [9].

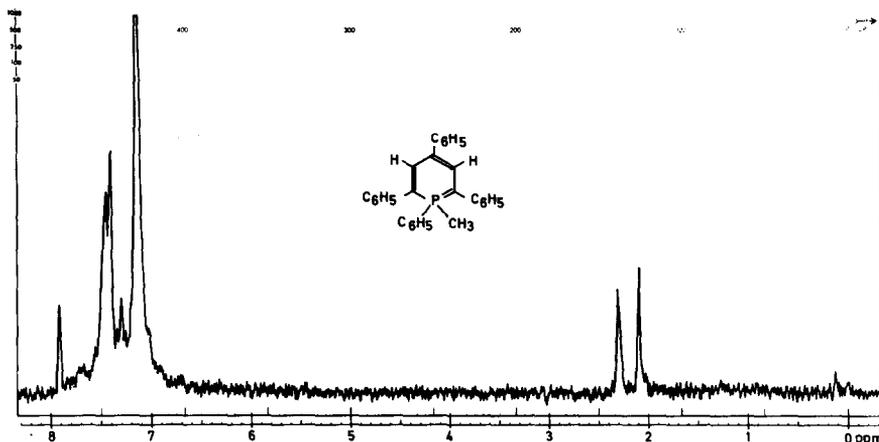


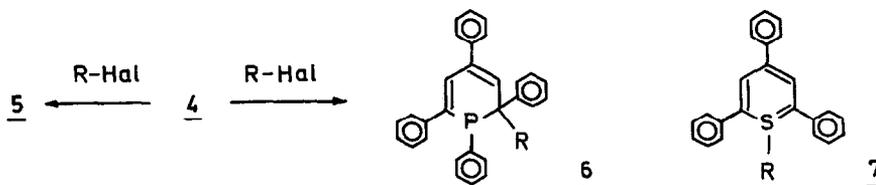
ABBILDUNG 2

Das Tetraphenylphosphabenzolanion 4 besitzt ausgeprägt ambidenten Charakter mit reaktiven Positionen in 1-,2-bzw.6- und 4-Stellung. Während in komplexierenden Äthern wie Tetrahydrofuran und 1.2-Dimethoxyethan die elektrophile Substitution von 4 bevorzugt zu den kinetisch kontrollierten Phosphabenzolen 5 führt, überwiegt in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol die thermodynamische Kontrolle unter Bildung der in 2-Stellung alkylsubstituierten 1.2-Dihydrophosphabenzole 6 (siehe Tabelle 2), für R = CH₃ entsteht allerdings auch in Benzol ausschließlich 5.

Eine Steuerung der Produktverteilung durch die Natur der Abgangsgruppe im Elektrophil war bislang nicht zu beobachten. In Übereinstimmung damit ist die Bildung der thermodynamisch wie der kinetisch kontrollierten Verbindungen 5 und 6 irreversibel.

Beweise für eine Umlagerung der Phosphabenzole 5 in die Phosphine 6 oder deren 4-Alkylisomere in Analogie zu der von Ch.C.Price beobachteten Umlagerung der 1-Alkyl-bzw.1-Aryl-2.4.6-triphenylthiabenzoole 7 in die 4-Alkyl-bzw.4-Aryl-thiopyrane [12] konnten bislang nicht erbracht werden.

Die Umsetzung mit aromatischen Carbonsäurechloriden erfolgt in 4-Stellung des Anions 4. Mit Benzoylchlorid bildet sich unmittelbar das 1.2.4.6-Tetraphenyl-4-benzoyl-phosphacyclohexadien-2.5, Fp 177-178°C, Ausb. 80%, $\nu_{\text{CO}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$; UV-Spektrum (in Äthanol): $\lambda_{\text{max}} 258 \text{ nm}$, $\log \epsilon 4.37$; NMR-Spektrum:



$H_{3,5}$: 3.25 τ (d), ${}^3J_{P-H}$ 8.5 Hz; Aryl-H: 2.2-3.06 τ (m);

$\underline{6}$, R =	T_p [$^{\circ}C$]	Ausb. [%]	UV-Spektrum λ_{max} , nm (log ϵ)	NMR-Spektren ($CDCl_3$) τ
$-CH_2CH_3$	184.0- 185.0	96	325.5(3.96) ⁺ 254.0(4.39)	$-CH_3$: 9.05(t), J_{H-H} 7 Hz; $-CH_2-$: 7.74 ++; H_3 : 3.72(d), ${}^3J_{P-H}$ 2 Hz; arom.H, H_5 : 2.18-3.33(m);
$-CH_2C_6H_5$	168.0- 169.5	61	324.0(3.95) 253.5(4.35)	$-CH_2-$: 6.39 +++; H_3 : 4.03(d), ${}^3J_{P-H}$ 2 Hz; arom.H, H_5 : 2.15-3.3
$-CH_2CH=CH_2$	155.0- 156.0	63	323.0(3.97) 253.0(4.38)	$-CH_2-$: 6.97+++; $=CH_2$: 4.74-5.17 (m); $-CH=$: 4.0-4.5(m); H_3 : 3.79 (d), ${}^3J_{P-H}$ 2.2Hz; arom.H, H_5 : 2.65-3.25(m);
zum Vergleich:				
$-H$ [8]	144.0- 145.0	64	322.0(3.83) 255.0(4.30)	Benzyl-H: 5.79(2d), ${}^2J_{P-H}$ 12.5 Hz, J_{H-H} 4 Hz; $-H_3$: 4.04(2d), ${}^3J_{P-H}$ 2.5 Hz; arom.H, H_5 : 2.15-3.25(m)

+ in Äthanol; ++ 5 Linien eines A_3X -Spektrums;
+++ 8 Linien, AB-Teil eines ABX -Spektrums;

TABELLE 2

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, Angew.Chem. 75, 168, 1121 (1963).
- [2] S.F.Mason, Nature 205, 495 (1965).
- [3] D.P.Craig u.N.L.Paddock, J.chem.Soc.[London] 1962, 418.
- [4] E.Heilbronner, Tetrahedron Letters 1964, 1923.
- [5] R.Vilceanu, A.Balint u.Z.Simon, Nature 217, 62 (1968).
- [6] W.J.S.Dewar u.M.A.Whitehead, J.chem.Soc.[London] 1960, 2423.
- [7] K.Fukui, K.Morokuma u.Ch.Nagata, Bull.chem.Soc.Japan 33, 1214 (1961).
- [8] G.Märkl, Angew.Chem. 78, 907 (1966); G.Märkl, F.Lieb u.A.Merz, Angew.Chem. 79, 475, 947 (1967);
- [9] A.Schmidpeter u.J.Ebeling, Angew.Chem. 79, 100, 534 (1967).
- [10] L.Maier u.L.C.D.Groenweghe, J.Chem.and Eng.Data 7, 307 (1962).
- [11] F.Ramirez, A.V.Patwardhan u.S.R.Heller, J.Amer.chem.Soc. 86, 519 (1964);
F.Ramirez, O.P.Madan u.C.P.Smith, Tetrahedron Letters 1965, 201;
- [12] G.Suld u.Ch.C.Price, J.Amer.chem.Soc. 84, 2090, 2094 (1962).