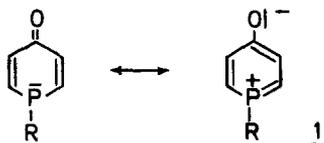


SYNTHESE UND REAKTIONEN EINES PHOSPHA-CYCLOHEXADIENONS

Gottfried Märkl und Herwig Olbrich
 Institut für Organische Chemie
 der Universität Würzburg

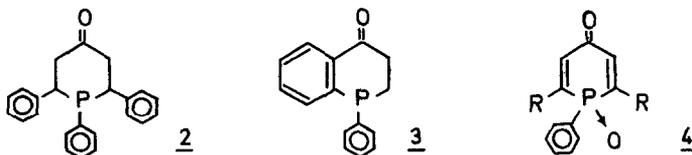
(Received in Germany 25 May 1968; received in UK for publication 4 June 1968)

Die δ -Pyridonen entsprechenden 1-Phospha-2.5-cyclohexadien-4-one sind



wegen ihrer denkbaren, bipolaren aromatischen "Phosphapyryliumsalz"-Grenzstruktur und dem damit zu erwartenden ambidenten Reaktionsverhalten von besonderem Interesse.

Bislang sind keine Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt. F.G. Mann [1] konnte ein Dihydroderivat, das 1-Phenyl-1-phospha-tetralon-4 3 synthetisieren. Uns gelang zwar die Darstellung der 1-Phospha-1-oxo-2.5-cyclohexadien-4-one 4 (R=H, C₆H₅) [2], nicht jedoch deren Reduktion zu den freien Phosphinen.



Als möglichen Zugang zu Derivaten von 1 studierten wir deshalb die Reaktion von primären Phosphinen mit dem 1.5-Diphenylpenta-1.4-dien-3-on 5.

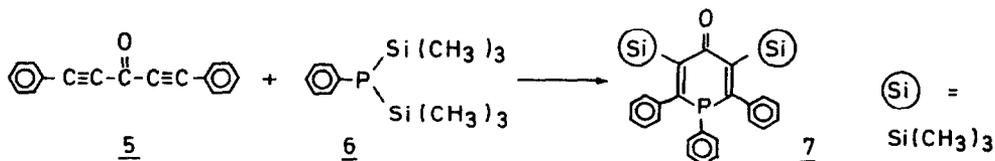
Während R.P. Welcher [3] zeigen konnte, daß Dibenzalacetone Phenylphosphin thermisch zum 1.2.6-Triphenylphosphorinan-4-on 2 addiert (zunächst entstehen lineare und makrocyclische Polymere, die sich durch Sublimation bei 200°C/0.1 Torr zu 4 depolymerisieren lassen), mißlingt diese Umsetzung mit 5.

Bis-(hydroxymethyl)-phenylphosphin [4] reagiert nach unseren Untersuchungen in siedendem Pyridin mit Dibenzalacetone sogar direkt (unter Abspaltung von Formaldehyd) in quantitativer Ausbeute zu 2 [5], das Diacetylenketone

5 unterliegt jedoch der völligen Zersetzung.

Die protonenkatalysierte Addition von Phenylphosphin an 5 - unter diesen Bedingungen isolierte H. Hoffmann [6] mit Diphenylphosphin das Monoaddukt $(C_6H_5)_2P-C(C_6H_5)=CH-CO-C=C-C_6H_5$ - liefert schließlich ebensowenig definierte Reaktionsprodukte wie die Umsetzung in Gegenwart von Radikalstartern.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Addition silylsubstituierter Phosphine an aktivierte Doppelbindungssysteme prüften wir die Cycloaddition von Bis-trimethylsilyl-phosphin 6 ($K_{P1Torr} 103-105^\circ C$, NMR-Spektrum, $-CH_3$: $9.9\tau(d)$, $^3J_{P-H} 4.6$ Hz [7] an das Diacetylenketon 5. In benzolischer Lösung in Gegenwart von Azoisobuttersäuredinitril verläuft diese Umsetzung völlig glatt, das in 70-71-proz. Ausbeute isolierte, zitronengelbe, kristalline Reaktionsprodukt ist das erwartete 1.2.6-Triphenyl-3.5-trimethylsilyl-phospha-2.5-cyclohexadien-4-on 7, ein erster Vertreter der Phospha-cyclohexadienone-4 (siehe Tab.1):



	Phosphorinanon <u>7</u>	Oxid <u>7a</u>	Methyl- phosphoniumsalz <u>7c</u>
Fp [$^\circ C$]	170.0-171.0	215.5-217.5	220.0-223.0(Zers)
Ausb. [%]	70	77	90
UV-Spektren	410 ^x (2.89); 355 ^x (3.57)	317(3.94);	315(3.72);265
λ_{max} , nm	314 (4.04); 260 ^x (4.09)	260(4.02);	(3.98) ^x ;217(4.63);
(log ϵ) ^{xx}	21.5(4.57);		
IR-Spektren	1639(6.10)	1675(5.97)	1680(5.95)
$cm^{-1}(\mu); \nu_{CO}$	1244(s.); 850(s.s.);	1250(s.); 850(s.s.);	1244(s.);850(s.s.);
$\nu_{Si(CH_3)_3}$	766(s.)	769(s.)	759(s.)
NMR-Spektren ($CDCl_3$)	$Si(CH_3)_3$: 9.83(d), $^5J_{P-H}$ 4.5 Hz;	-	$Si(CH_3)_3$:9.78(d), $^5J_{P-H}$ 6.5 Hz;
τ	Aryl-H: 2.3-3.5(m)	$-CH_3$:7.64(d), $^2J_{P-H}$ 14Hz;	Aryl-H:2.0-3.3(m)

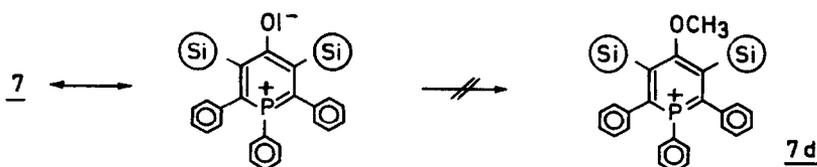
x) Schulter; xx) in Äthanol;

TABELLE 1

7 ist außerordentlich beständig und nicht autoxidabel. Dessen Oxid 7a wird durch Oxidation mit H_2O_2 in Aceton (Tab.1), das Sulfid 7b (Fp 177.0-179.5 $^\circ C$) durch Umsetzung mit Schwefel in siedendem Benzol erhalten. Ein Vergleich

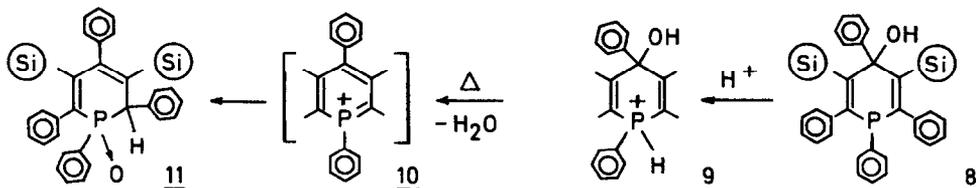
der UV-Spektren und der Lage der Carbonyl-Valenzschwingungen (Tab.1) des Phosphorinanons 7 mit den Daten des Oxids 7a und des Phosphoniumsalzes 7c zeigt, daß gegenüber den von G.P.Schiemanz [8] untersuchten Systemen (in p-Stellung -M-substituierte Arylphosphine $A-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}^{\ominus}$, $A = -\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{CHO}, -\text{COCH}_3, -\text{COOCH}_3$, und deren Oxide, Sulfide und Quartärsalze) der Donatoreffekt des Phosphin-Phosphors in 7 gegenüber dessen d-Orbital-Acceptorwirkung offenbar stärker ausgeprägt ist. Eine Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur in 7 erscheint somit nicht gänzlich ausgeschlossen.

Das hiernach mögliche ambidente Reaktionsverhalten von 7 war bislang nicht nachzuweisen. Bei der NMR-spektroskopisch (in CDCl_3) verfolgten Alkylierung von 7 mit Methyljodid ist nur die irreversible, thermodynamisch kontrollierte Bildung des Phosphoniumsalzes 7c zu beobachten, für eine vorgeschaltete, reversible, kinetisch kontrollierte O-Alkylierung zum "Phosphapyryliumsalz" 7d mit $3p\pi - 2p\pi$ Doppelbindung finden sich keine Anhaltspunkte:



Die reversible Protonierung von 7 läßt eine Reaktion am Carbonylsauerstoff zu einem Hydroxyphosphapyryliumsalz ebenfalls nicht erkennen.

Das Phosphorinanon 7 reagiert glatt mit Phenyllithium zum Carbinol 8 (Tab.2) Dieses Carbinol sollte eine sehr geeignete Vorstufe zur Prüfung der Existenzfähigkeit von Phosphapyryliumsalzen darstellen. Bei der Einwirkung von Perchlorsäure/Acetanhydrid kristallisiert eine farblose Verbindung (Ausb. 90%, Fp 154°C (Zers.)), bei der es sich nicht wie erwartet um das Phosphapyryliumsalz 10, sondern um das Perchlorat 9 (IR-Spektrum: $\nu_{\text{P-H}} 2325 \text{ cm}^{-1}$ (s.)) handelt.



Dieses unerwartete Resultat könnte durch die sterische Abschirmung der Hydroxylgruppe gedeutet werden. Daß in 8 tatsächlich das Carbinol und nicht das evt. während der Aufarbeitung durch eine vinyloge Buckler-Trippett Umlagerung [9] gebildete Oxid 11 vorliegt, wird durch die Umsetzung des Phosphin-Phosphors in 8 zum Oxid 8a (Tab.2) und zum Methylphosphoniumsalz 8b (Tab.2) bewiesen.

	Carbinol <u>8</u>	Oxid <u>8a</u>	Methyl- phosphoniumsalz <u>8b</u>
Fp [°C]	156-157	265-267	220-223 (Zers.)
Ausb. [%]	78	80	100
UV-Spektren λ max, nm (log ϵ) ^{xx}	280 ^x (3.96); 237 ^x (4.47); 213(4.69)	275 ^x (3.86); 240 ^x (4.34); 208(4.71)	295 ^x (4.06); 274 (4.12); 210(4.66);
NMR-Spektren (CDCl ₃) τ	Si(CH ₃) ₃ :10.26(d); ⁵ J _{P-H} 8.5 Hz; -OH: 7.57(s); Aryl-H: 2.15-4.25(m);	Si(CH ₃) ₃ :10.27(d); ⁵ J _{P-H} 4.5 Hz; -OH: 7.18(s); Aryl-H: 1.85-4.15(m);	Si(CH ₃) ₃ :10.17(d); ⁵ J _{P-H} 3.5 Hz; -CH ₃ : 7.84(d); ² J _{P-H} 13 Hz; Aryl-H: 2.1-3.8(m);

x) Schulter; xx) in Äthanol;

TABELLE 2

In Lösung (Chloroform) unterliegt das Perchlorat 9 einer raschen Folgereaktion, die Bildung eines "Phosphapyryliumsalzes" 10 konnte bislang jedoch nicht nachgewiesen werden [10].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M.J.Gallagher, E.C.Kirby u. F.G.Mann, J.chem.Soc. [London] 1963, 4846.
- [2] G.Märkl u. H.Olbrich, Angew.Chem. 78, 598, 599 (1966).
- [3] R.P.Welcher u. N.E.Day, J.org.Chem. 27, 1824 (1962).
- [4] H.Hellmann, J.Bader, H.Birkner u. O.Schumacher, Liebigs Ann. 659, 49 (1962).
- [5] Diplomarbeit H.Olbrich, Universität Würzburg 1966.
- [6] H.Hoffmann u. H.J.Diehr, Chem.Ber. 98, 363 (1965).
- [7] Diplomarbeit A.Merz, Universität Würzburg 1967.
- [8] G.P.Schiemenz, Angew.Chem. 77, 1089 (1965).
- [9] S.A.Buckler, J.Amer.chem.Soc. 82, 4215 (1960);
S.Trippett, J.chem.Soc. [London] 1961, 2813.
- [10] Siehe auch [2], sowie Ch.C.Price, T.Parasaran u. T. Lakshminarayan,
J.Amer.chem.Soc. 88, 1034 (1966).