

PHOSPHEPINE - EINE NEUE VERBINDUNGSKLASSE

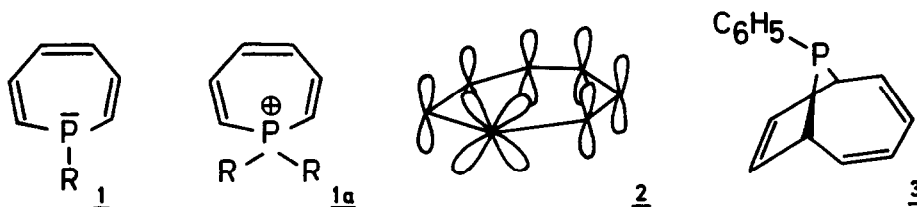
Gottfried Märkl und Hans Schubert

Institut für Organische Chemie

der Universität Würzburg

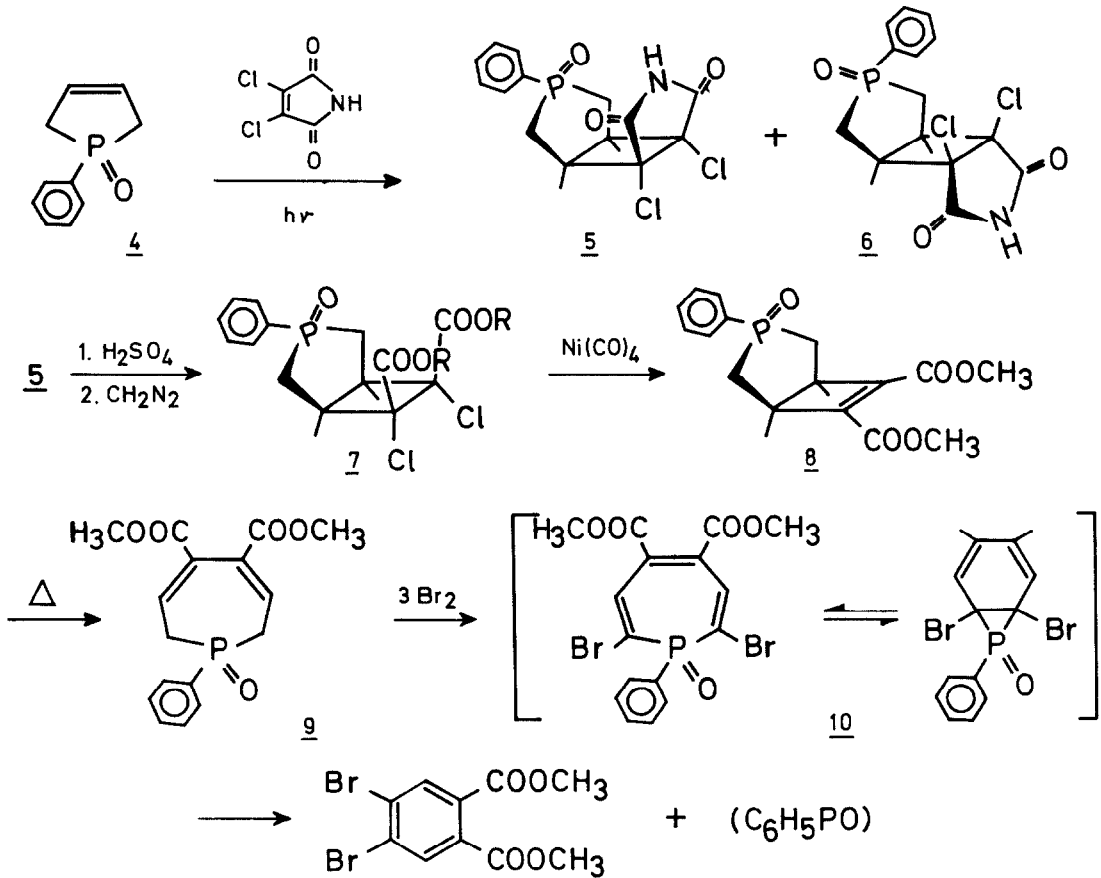
(Received in Germany 9 February 1970; received in UK for publication 27 February 1970)

Versuche zur Darstellung des den Azepinen entsprechenden Phosphhepin-Ringsystems 1 waren bislang erfolglos. J. Katz [1] gelang es nicht, das 9-Phenyl-9-phosphabicyclo-[4.2.1.]nonatrien 3 zum Phosphhepin 1, $R = -C_6H_5$ zu spalten, photochemische $2\pi-2\pi$ -Cycloadditionen von Acetylderivaten an Phosphole bzw. deren Oxide weichen aus unter $2\pi-2\pi$ -Dimerisierung letzterer [2]. Die vom Phosphhepin sich ableitenden Phosphoniumverbindungen 1a schienen uns besonders interessant, sie entsprechen formal den Tropyliumsalzen, eine cyclische Konjugation des 6π -Systems wäre aber nur unter Heranziehung des axialen d_{yz} - oder des tangentialen d_{xz} -Orbitals (Moebius-Typ 2 [3]) möglich.



Im folgenden wird eine Synthese von 1-Phenyl-1-oxo-phosphhepin sowie einiger Dihydrophosphepine mitgeteilt.

Die photochemische Cycloaddition von Dichlormaleinimid [4] an 1-Phenyl-1-oxo-phosphol-3-en 4 (Philips HPK 125 W) führt zu zwei Isomeren, denen wir auf Grund ihres chemischen Verhaltens und der Stereochemie der Abbauprodukte die cis- bzw. trans-Struktur 5, Fp 280-281°C bzw. 6, Fp 260-261°C, zuordnen. Der aus 5 über die Säure 7, $R = H$, Fp 215-216°C mit Diazomethan dargestellte Diester 7, $R = -CH_3$, Fp 122-123°C wird durch Nickeltetracarbonyl in siedendem Benzol in 72% Ausbeute zum 3-Phenyl-3-oxo-3-phosphabicyclo-[3.2.0.]hept-6-en 8, Fp 158°C, enthalogeniert [5].



NMR-Spektrum 8 (in CDCl_3): 2,07–2,68 τ (m)5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$; 6,20 τ (s)6H, $-\text{COOCH}_3$;
6,36–6,54 τ (m)2H, tert.H; 7,46–7,88 τ (m)4H, $-\text{CH}_2-$;

Die Cyclobuten-Doppelbindung in 8 wurde chemisch durch das Diels-Alder-Addukt mit Diphenylisobenzofuran, Fp 249–250°C, nachgewiesen.

Die thermische Valenzisomerisierung von 8, die synchron konrotatorisch über ein cis, trans-Dihydrophosphepin als Zwischenstufe ablaufen muß, erfolgt bereits in siedendem Diphenyläther (260°C) zum cis, cis-Dihydrophosphepin 9, Kp 230°C/0,1 Torr, Molekülpeak $m/e = 320$.

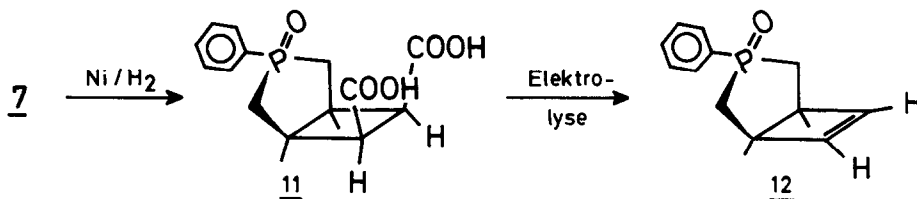
NMR-Spektrum 9 (in CDCl_3): 2,23–3,05 τ (m)7H, $-\text{C}_6\text{H}_5$, 2 Vinyl-H, 6,29 τ (s)6H, $-\text{COOCH}_3$; $-\text{CH}_2-$ -Dublett von Dubletts $^2J_{\text{PH}} = 16$ Hz; 6,96 τ (d)2H, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz; 7,23 τ (d)2H, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz;

Das Dien 9 addiert bei Raumtemperatur kein Brom, unter energischeren Bedingungen (100°C in CHCl_3) werden indes unmittelbar 3 Mol aufgenommen, unter Abbau des heterocyclischen Systems bildet sich ein Gemisch von Dibromphthalsäuren, aus dem 4,5-Dibromphthalsäure, Fp 108–110°C, als Hauptprodukt isoliert wurde. Dieses Ergebnis läßt sich nur vereinbaren mit der intermediären Bildung des

4.5-Dicarbomethoxy-phosphhepins, nach nochmaliger Bromaddition und Dehydrobromierung muß das Dibromphosphhepin 10 - über sein Valenzisomeres - in einer nicht-linearen cheletropen Reaktion der disrotatorisch verlaufenden Fragmentierung unterliegen.

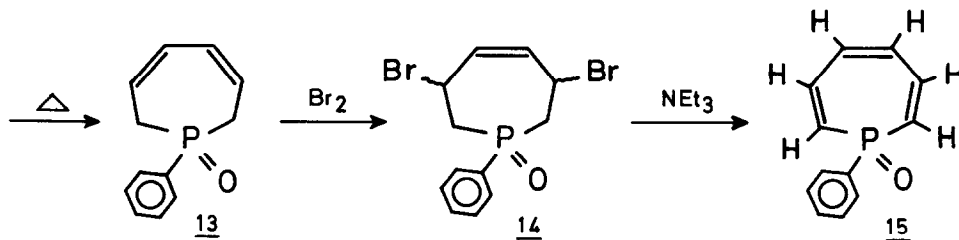
Um die Desaktivierung des Diens in 9 durch die Carbonylgruppen zu vermeiden, wurde die Synthese des Dihydrophosphhepins 13 selbst angestrebt. Die bicyclische Dicarbonsäure 7, R=H wird durch Raney-Ni/H₂ in quant.Ausb. reduzierend enthalogeniert zu 11, Fp 227-229°C. Während die Umsetzung von 11 mit Pb(OAc)₄ [6] nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt, gelingt die anodische, oxydierende Decarboxylierung [7] in Pyridin/H₂O bei 100 V, 0,7 Amp an der Pt-Elektrode glatt, das erwartete 3-Phenyl-3-oxo-3-phospha-bicyclo-[3.2.0.]-hept-6-en 12 bildet sich in 64% Ausb., Fp 171-172°C.

NMR-Spektrum 12 (in CDCl₃): 2,06-2,86 τ(m)5H, -C₆H₅; 3,70 τ(s)2H, Vinyl-H; 6,21 und 6,58 τ, Triplett von Dubletts, ³J_{PH}= 19 Hz, J_{HH}= 5 Hz, 2H, tert. H; 7,74 und 7,93 τ, Dublett von Dubletts, ²J_{PH}= 11 Hz, J_{HH}= 5 Hz, 4H, -CH₂-; Mit Diphenylisobenzofuran bildet 12 zwei stereoisomere Diels-Alder-Addukte, Fp 278-281°C, Fp 261-263°C.



Entsprechend 8 valenzisomerisiert das Cyclobuten 12 in siedendem Diphenyläther zum 1-Phenyl-1-oxo-dihydrophosphhepin 13, Kp 160°C/0,2 Torr, Ausb. 81%.

NMR-Spektrum 13 (in CDCl₃): 1,86-2,58 τ(m)5H, -C₆H₅; 3,5-4,17 τ(m)4H, Vinyl-H; 7,0 und 7,27 τ, Dublett von Dubletts, ²J_{PH}= 16 Hz, J_{HH}= 5,5 Hz, 4H, -CH₂-;



Wie erwartet addiert 13 in der Kälte glatt ein Äquivalent Brom, aus dem Gemisch stereoisomerer 1.4- bzw. 1.2-Dibromide gelingt die Isolierung zweier krist. Produkte 14a, Fp 134-135°C, 14b, Fp 118-119°C.

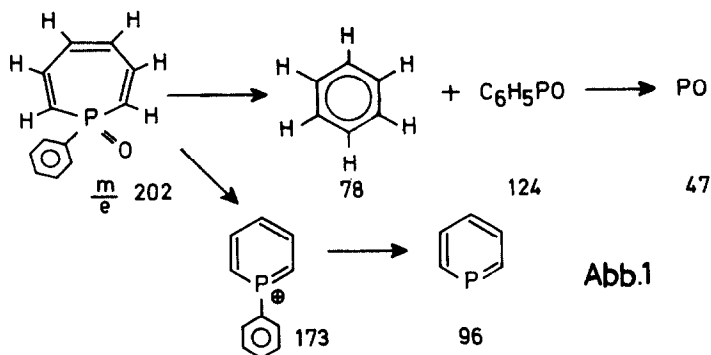
Das Isomerengemisch 14 wird durch Et₃N bei Raumtemperatur dehydrobromiert, aus dem öligen Reaktionsprodukt kristallisiert 1-Phenyl-1-oxo-phosphhepin 15 in

farblosen Nadelbüscheln, Fp 91-92°C.

NMR-Spektrum 15 (in CDCl_3): Bandenkomplex 1,94-3,80 τ ;

UV-Spektrum: (in EtOH) λ_{max} 271 nm ($\log \epsilon$ 3,65); 264 nm (3,64); 2,14 (4,07);

Mol.Gew.(osmometrisch in CHCl_3): 205, $M = 202$; das Massenspektrum (MS9, 16 eV und 70 eV) zeigt ein interessantes Fragmentierungsschema (Abb.1):



Neben dem schwachen Molekülpeak beweisen die Bruchstücke $m/e = 124$, $m/e = 78$ einen fast quantitativen Zerfall von 15 - über dessen bicyclische Valenzisomeres - in ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}$) und C_6H_6 . Die Fragmente $m/e = 173$ und $m/e = 96$ sind als 1-Phenyl-phosphabenzolkation bzw. Phosphabenzolkation zu deuten.

Die Thermolyse (150°C) von 15 unter Abspaltung von Benzol unterstützt den Zerfallsmechanismus von 10.

Das NMR-Spektrum (25°C) läßt - innerhalb der Nachweisgrenze - keinen Schluß auf die Existenz des bicyclischen Isomeren von 15 zu, die Annahme einer cyclischen Konjugation wird durch die NMR-Daten nicht unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.Katz, C.R.Nicholson und C.A.Reilly, J.Amer.chem.Soc. 88, 3832 (1966).
- [2] Siehe auch Th.J.Barton und A.J.Nelson, Tetrahedron Letters 1969, 5037.
- [3] E.Heilbronner, Tetrahedron Letters 1964, 1923.
- [4] H.-D.Scharf und F.Korte, Angew.Chem. 77, 452 (1965); Ber.dtsch.chem.Ges. 98, 779 (1965).
- [5] Das aus 6 erhaltene zu 8 isomere Cyclobuten 8a schmilzt bei 122-123°C, die aus 8 bzw. 8a dargestellten 1-Phenyl-1-methyl-phosphoniumsalze sind ebenfalls nicht identisch, Fp 192°C, Fp 201°C; damit ist die unterschiedliche Stereochemie am Phosphor in 5 und 6 bewiesen.
- [6] C.A.Grob, M.Ohta und A.Weiss, Angew.Chem. 70, 343 (1958).
- [7] H.H.Westberg und H.J.Dauben Jr., Tetrahedron Letters 1968, 5123, daselbst weitere Literatur.