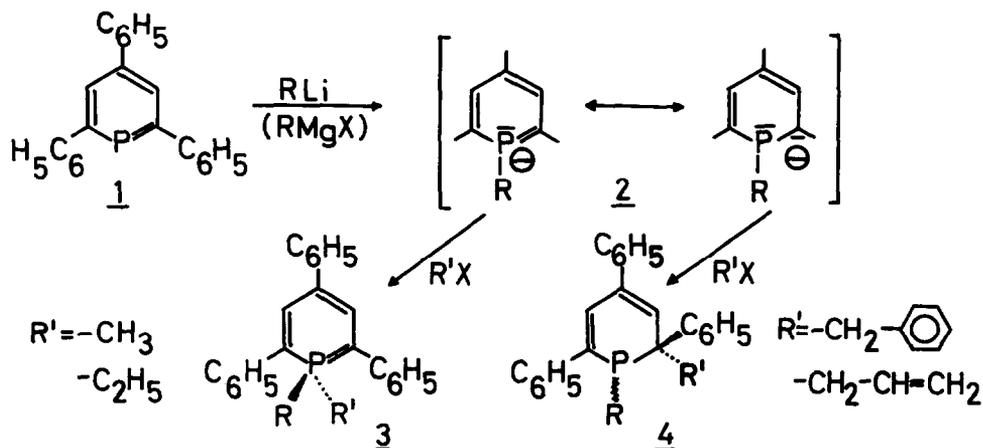


UMLAGERUNG VON 1.2-DIALKYLDIHYDROPHOSPHABENZOLEN  
 ZU 1.1-DIALKYLPHOSPHABENZOLEN, THERMOLYSE ZU  
 1-UNSUBSTITUIERTEN PHOSPHABENZOLEN

Gottfried M ä r k l und Andreas M e r z  
 Institut für Organische Chemie  
 der Universität Würzburg

(Received in Germany 10 February 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

2.4.6-Triarylsubstituierte Phosphabenzole 1 besitzen ausgeprägte elektrophile Reaktivität. Mit Organolithium- oder Grignard-Verbindungen entstehen die 1-Aryl- bzw. 1-Alkylphosphabenzol-anionen 2 [1.2], die gegenüber Elektrophilen ambidenten Reaktionsverhalten zeigen:



Mit S<sub>N</sub>2-reaktiven Alkylhalogeniden erhält man die 1.1-disubstituierten Phosphabenzole 3; dagegen erfolgt die Alkylierung von 2 nach S<sub>N</sub>1 - ebenso wie die Protonierung - in 2-Stellung (der Position höchster Elektronendichte) zu den Dihydrophosphabenzolen 4. Die Orientierung läßt sich durch die Natur der Abgangsgruppe in R'-X steuern. Methyljodid alkyliert 2, R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ausschließlich zu 3, R' = -CH<sub>3</sub> [2], mit Trimethyloxoniumfluoroborat bildet sich das Isomere 4a, R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = -CH<sub>3</sub>, Fp 147-148°C.

4a, UV-Spektrum (in Äthanol): λ<sub>max</sub> 322 nm (log ε 3.96); 254 nm (log ε 4.40)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): -CH<sub>3</sub>: 8.22 τ (D), 3 H; <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> 18 Hz; H<sub>3</sub>: 3.75 τ (D), 1 H; <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> 2.5 Hz; H<sub>5</sub>, arom.H: 2.0-3.04 τ (M), 21 H;

Die Annahme, daß in **3** die thermodynamisch stabilen, in **4** die Produkte der kinetisch kontrollierten Alkylierung vorliegen, wird durch folgende Argumente unterstützt:

1. Eine Umlagerung **3** → **4** konnte bislang nicht erreicht werden. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Beobachtungen an den zu **3** analogen 1-Alkyl- und 1-Aryl-thiabenzolen [3], die leicht unter Alkyl- bzw. Arylwanderung in die 2H- und 4H-Thiapyrane umlagern.
2. Die 1.2-Dihydrophosphabenzole **4** lagern z.B. für R' = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> thermisch in die 1.1-disubstituierten Phosphabenzole **3** (Tabelle 1) um:

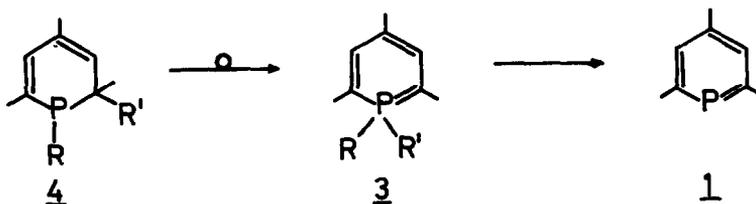
<b>4</b> R =	<b>4'</b> R =	λ <sub>max</sub> , nm [log ε]	Fp [°C]	<b>3</b> , Fp [°C]	Ausb. [%d.Th.]	λ <sub>max</sub> , nm [log ε]	T [°C] <sup>+</sup>
<b>4b</b> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	324[3.95] 253[4.35]	168- 169	<b>3a</b> 207-8	80	514[3.93] 394[3.73]	220
<b>4c</b> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		330[3.94] 252[4.32]	145- 146	<b>3b</b> Öl	70	515	180
<b>4d</b> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	323[3.97] 253[4.38]	155- 156	<b>3c</b> , Öl	70	515	220

Tabelle 1

<sup>+</sup>Umlagerungstemperatur in der Schmelze

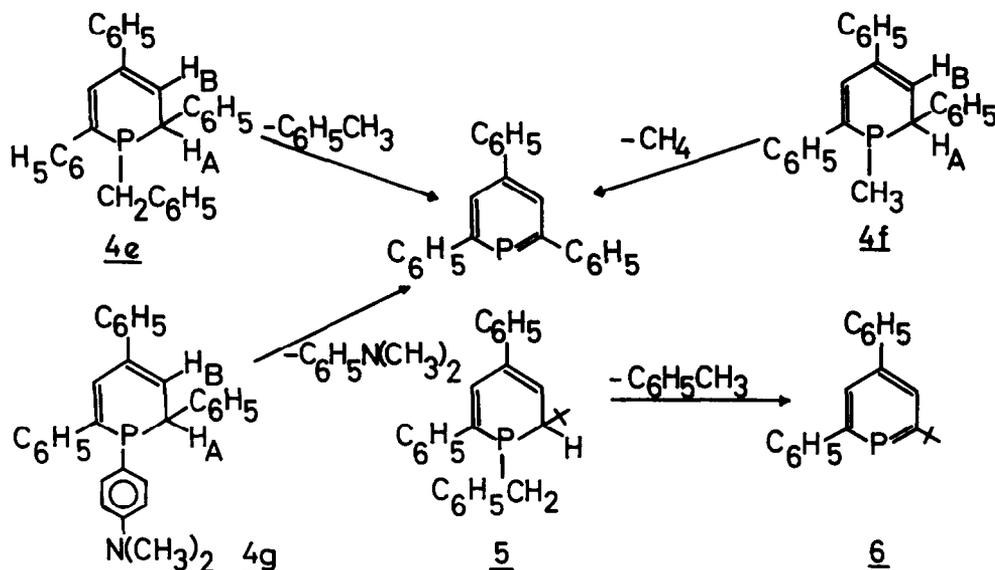
Diese Umlagerung stellt den ersten bekannten Fall des Übergangs eines tertiären Phosphins in ein Phosphinalkylen dar. Sie ist nur verständlich, wenn man für die 1.1-disubstituierten Phosphabenzole **3** eine gegenüber **4** nicht unbeträchtliche Resonanzstabilisierung annimmt.

Da 1.1-Dibenzyl-2.4.6-triphenylphosphabenzol **3b** oberhalb 220°C unter Abspaltung von Dibenzyl in 2.4.6-Triphenylphosphabenzol **1** übergeht, ergibt sich folgende Sequenz der thermodynamischen Stabilitäten:



Die Thermolyse der 1.2-Dihydrophosphabenzole **4** ist nicht auf Derivate mit

R' = Alkyl beschränkt. Auch 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-2H-dihydrophosphabenzole z.B. 4e, f, g und 5 - zugänglich aus den entsprechenden Anionen 2 durch Protonierung - zerfallen bei 200-250°C (4f unter Abspaltung von Methan !) unter Bildung der Phosphabenzole 1 bzw. 6 (siehe Formelschema und Tabelle 2):

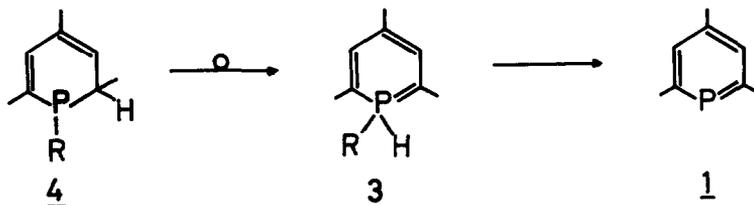


<u>4</u>	Fp [°C]	Ausb. [%d.Th.]	$\lambda_{\text{max}}$ , nm [log $\epsilon$ ]	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ [in $\text{CDCl}_3$ ]	Ausb. <u>1</u> [%d.Th.]
<u>4e</u>	145- 146	86	330 [3.94] 255 [4.32]	$\text{H}_\text{A}$ : 6.26 $\tau$ (Q), 1H ; $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ 2.5 Hz, $\text{J}_{\text{H-H}}$ 7 Hz ; $\text{H}_\text{B}$ : 3.86 $\tau$ (Q), 1H ; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ 3.5 Hz, $\text{J}_{\text{H-H}}$ 7 Hz ; $\text{CH}_2$ : 7.08 $\tau$ (D), $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ 5 Hz ; arom.H, $\text{H}_\text{C}$ : 2.3-3.3 $\tau$ (M), 21H.	75
<u>4f</u> <sup>+</sup>	95- 96	66	320 [3.90] 255 [4.32]	$\text{H}_\text{A}$ : 5.75 $\tau$ (M), 1H ; $\text{H}_\text{B}$ : 3.75 $\tau$ (M), 1H ; $\text{CH}_3$ : 9.25 $\tau$ , 8.87 $\tau$ (2D) ; 1.65, 1.35H ; $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ 4.5 Hz ; arom.H, $\text{H}_\text{C}$ : 2.1-3.0 $\tau$ (M), 16H ;	70
<u>4g</u> <sup>+</sup>	146- 147	92	333 [4.03] 267 [4.53]	$\text{H}_\text{A}$ : 5.86, 6.00 $\tau$ (2Q), 1H ; N- $\text{CH}_3$ : 7.12, 7.14 $\tau$ (2S), 6H ; arom.H, $\text{H}_\text{B}$ , $\text{H}_\text{C}$ : 2.04-4.4 $\tau$ (M), 21 H .	70
<u>5</u> <sup>+</sup>	129- 131	49	319 [3.85] 261 [4.29]	$\text{H}_\text{A}$ , $\text{CH}_2$ : 7.0-7.7 $\tau$ (M), 3H ; $\text{H}_\text{B}$ : 3.6-3.8 $\tau$ (M), 1H ; tert. Butyl : 8.72 $\tau$ (S), 9H ; arom.H, $\text{H}_\text{C}$ : 2.4-3.1 $\tau$ (M), 21 H ;	46 <u>6</u>

<sup>+</sup>Diastereomerenpaare

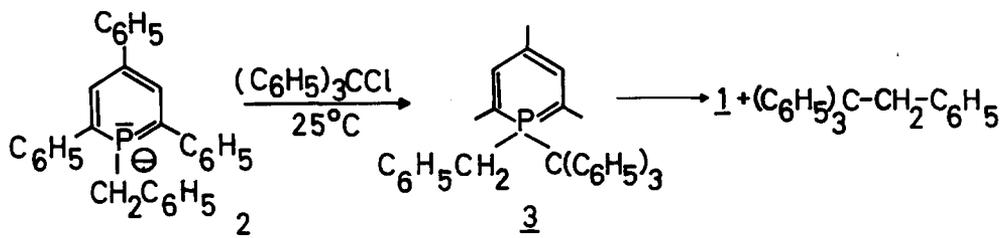
Tabelle 2

Für den Mechanismus dieser Spaltungen bietet sich - ähnlich dem Verhalten der 1.2-Dialkyl-1.2-dihydrophosphabenzole - der intermediäre Übergang in die 1-Alkyl-(bzw. Aryl-) 1-H-phosphabenzole 3 und eine anschließende synchrone 1.1-Eliminierung an:



Die Bildung von 3 entspräche der spontan ablaufenden N-H  $\rightarrow$  P-H Tautomerisierung der Cyclophosphazadiene zu den Cyclotriphosphazenen [4]. Da es bisher nicht gelang, 1-R,1-H-Phosphabenzole eindeutig nachzuweisen, sind die synchrone 1.2-Eliminierung sowie die primäre homolytische Spaltung der P-R-Bindung nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Eine bereits bei Raumtemperatur ablaufende Eliminierung ist bei der Umsetzung des 1-Benzyl-2.4.6-triphenylphosphabenzol-anions 2 ( $R = -CH_2C_6H_5$ ) mit Triphenylchlormethan zu beobachten:



Die ausschließliche Bildung von Tetraphenyläthan (Dibenzyl ist nicht nachzuweisen) spricht dafür, daß sich die Phosphabenzolzwischenstufe 3,  $R = -CH_2C_6H_5$ ,  $R' = -C(C_6H_5)_3$  tatsächlich bildet. Zur Kontrolle wurde das Anion nicht nur durch Umsetzung von 1 mit Benzylmagnesiumchlorid, sondern auch durch Metallierung von 4e mit n-Butyllithium dargestellt.

Die beschriebenen Thermolysereaktionen der 1.1-disubstituierten und der 1.2-Dihydrophosphabenzole eröffnen neue Wege zu bisher nicht zugänglichen Phosphabenzolderivaten, über die gesondert berichtet wird.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 475 (1967).
- [2] G.Märkl und A.Merz, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3611.
- [3] G.Suld und Ch.C.Price, J.Amer.chem.Soc. 84, 2090 (1962).
- [4] A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem. 80, 197 (1968).