

SUBSTITUIERTE BENZO-PHOSPHABARRELENE
ZUR UMSETZUNG VON PHOSPHABENZOLEN MIT ARINEN

Gottfried Märkl, Folker Lieb und Claus Martin
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 27 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Die von uns beschriebenen 1.4-Cycloadditionen des Phosphabenzol-ringsystems mit den hochreaktiven Dienophilen Hexafluorbutin [1] und Dicyanacetylen [2] zu den Phosphabarrelenen 1, R = CF₃, CN, ließen analoge Addukte mit Arinen zu den Benzo-phosphabarrelenen 2 erwarten:

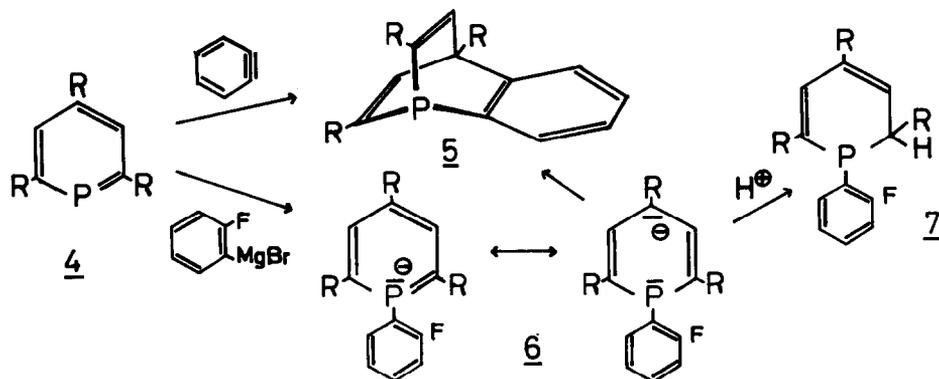


Für die Darstellung der Dehydroaromaten scheiden oxidierende Methoden wie die Umsetzung von 1-Aminobenzotriazol [3] bzw. Dihydro-1.2.3-benzothiadiazol-1.1-dioxid [4] mit Bleitetraacetat wegen der Instabilität der Phosphabenzole gegenüber Oxidationsmitteln aus.

Bei der versuchten Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl-phosphabenzol und Benz-in aus Anthranilsäure und Isoamylnitrit [5] wurde auch bei inverser Reaktionsführung nur ein Oxidationsprodukt 3 (siehe [6]) des Phosphabenzols isoliert. In Substanz dargestelltes Benzoldiazonium-o-carboxylat [7] liefert ebenfalls kein Cycloaddukt.

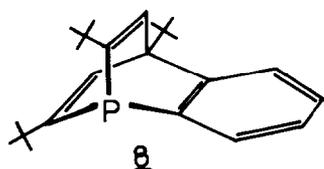
Im Hinblick auf den ausgeprägten elektrophilen Charakter des arylsubstituierten Phosphabenzol-ringsystems - das 2.4.6-Triphenylderivat reagiert glatt mit R-Li oder R-MgX (in Tetrahydrofuran) zu den 1-R-Phosphabenzolanionen [8] - wurde die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid als Arinvorstufe [9] mit Phosphabenzolen 4 untersucht.

Als mögliche Alternative zur Bildung des Arin-Cycloadduktes 5 konnte, entsprechend der Elektrophilie von 4 das 1-o-Fluorphenyl-phosphabenzolanion 6, nach der Hydrolyse die 1.2-Dihydroverbindung 7 erwartet werden.



Tatsächlich reagieren sowohl 2.4.6-Triphenyl- als auch 2.4.6-Tritert.butylphosphabenzol in siedendem Tetrahydrofuran mit o-Fluorphenylmagnesiumbromid in statu nascendi.

Die analytischen und spektralen Daten weisen die Reaktionsprodukte eindeutig als Derivate des Benzo-phosphabarrelens 8 bzw. 9 aus:



8, Fp 108-109°C, Ausb.: 69% d.Th.

UV-Spektrum (in Äthanol):

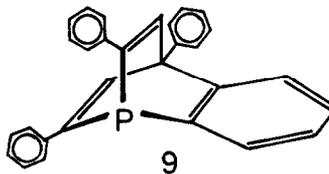
λ_{\max} 244 nm (ϵ 5100); 222 nm (ϵ 7600);

NMR-Spektrum (in CDCl_3):

Vinyl-H : 3.09 τ (D) 2H ; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ 7 Hz ;

tert. Butyl: 8.38 τ (S) 6H ; 8.72 (S) 3H ; 8.87 τ (S) 18H ;

Aryl-H : 2.18-2.22 τ (M) 4H ;



9, Fp 207-208°C, Ausb.: 15% d.Th.

UV-Spektrum (in Chloroform):

λ_{\max} 302 nm (ϵ 6900); 266 nm (ϵ 11500);

NMR-Spektrum (in CDCl_3):

Vinyl-H : 2.02 τ (D) 2H ; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ 6 Hz ;

Aryl-H : 2.13-3.72 τ (M) 19H ;

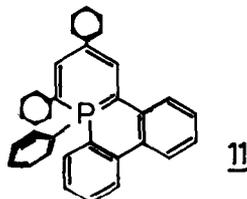
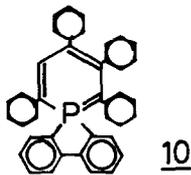
Massenspektrum: Molekülpeak $m/e = 400$, rel. Intensität 100 ;

Nach diesem Ergebnis kommt die 1.4-Cycloaddition des Arins an den Phosphabenzolring zum Zuge, allerdings ist eine Phosphabenzolanion-Zwischenstufe 6 - insbesondere im Hinblick auf das Mißlingen der Benzoldiazonium-o-carboxylat-Versuche - für die Bildung der Barrelene 5 nicht völlig auszuschließen. Die elektronische Umstimmung des Phosphabenzolsystems beim Übergang von den triaryl- zu den trialkylsubst. Derivaten kommt indes auch hier - ähnlich den Umsetzungen mit Carbenen und Carbenoiden [10] - zum

Ausdruck. 2.4.6-Tritert.butyl-phosphabenzol reagiert im Gegensatz zum Triphenylderivat 4, $R = C_6H_5$ auch mit Benzoldiazonium-o-carboxylat [7] in 47-proz. Ausb. zu 8.

Bei der Umsetzung von 2.4.6-Triphenyl-phosphabenzol bildet sich neben 9 in 10-proz. Ausbeute eine tiefrote, kristalline Verbindung, Fp 228-230°C, bei der es sich um ein Phosphabenzol/Benz-in 1:2-Addukt handelt. Die Verbindung ist ein zu dem Spiro-phosphabenzol 10, Fp 276-280°C [11] Isomeres und besitzt ebenfalls Phosphinalkylen-charakter.

Die spektroskopischen Daten lassen dem Strukturvorschlag 11, mit dem im Vergleich zu 10 höherkonjugierten System, eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommen:



10, UV-Spektrum: λ_{max} 474 nm ;

11, UV-Spektrum: λ_{max} 543 nm ;

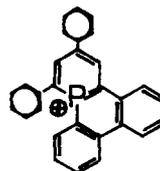
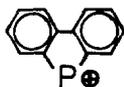
(1.1.2.4.6-Pentaphenyl-phosphabenzol [11] λ_{max} 515 nm)

Massenspektrum: Molekülpeak m/e 476 ; Molekülpeak m/e 476 ;

Schlüsselbruchstücke:

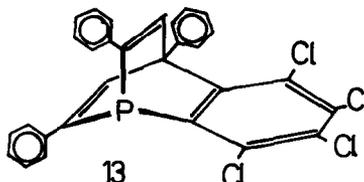
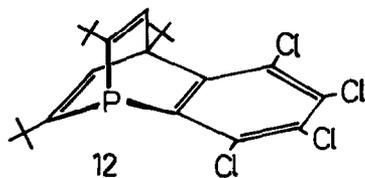
m/e 399

m/e 183



Die Arin-cycloadditionen an das Phosphabenzolsystem sind nicht auf das Dehydrobenzol selbst beschränkt.

Das nach M.D. Rausch und Mitarb. [12] dargestellte Pentachlorphenyl-lithium reagiert mit 2.4.6-Tritert.butyl- wie mit 2.4.6-Triphenyl-phosphabenzol zu den Benzo-phosphabarrelenen 12 bzw. 13 :



12, Fp 214°C, Ausb.: 67% d.Th.

13, Fp 246°C, Ausb.: 17% d.Th.

UV-Spektrum (in n-Hexan):

UV-Spektrum (in n-Hexan):

λ_{max} 231 nm (ϵ 28300); 216 nm
(ϵ 24200);

λ_{max} 302 nm (ϵ 8300); 253 nm
(ϵ 32500);

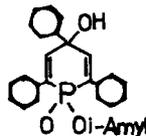
NMR-Spektrum (in CCl_4) :
 Vinyl-H : 3.11 τ (D) 2H ; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$
 7.0 Hz ;
 tert. Butyl: 8.86 τ (S) 18H ;
 8.77 τ (S) 3H ; 8.10 τ (S) 6H ;

NMR-Spektrum (in CCl_4) :
 Vinyl-H : 1.97 τ (D) 2H ; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$
 6.5 Hz ;
 Aryl-H : 2.10-3.06 τ (M) 15H ;
Massenspektrum: Molekülpeak $m/e =$
 538 , rel.Intensität 100 ;

Die beschriebenen Benzo-phosphabarrelene unterliegen weder bei der Ionisation im Massenspektrometer noch thermisch einer Retro-Diels-Alder Reaktion unter Abspaltung von $\text{R-C} \equiv \text{C-H}$, R = tert. Butyl, Phenyl , zu den entsprechenden substituierten Phospha-naphtalinen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl und F.Lieb, *Angew.Chem.* **80**, 702 (1968).
 [2] F.Lieb ,Dissertation Würzburg 1969.
 [3] C.D.Campbell und C.W.Rees, *Proc.chem.Soc.* **1964**, 296.
 [4] G.Wittig und R.W.Hoffmann, *Chem.Ber.* **95**, 2718 (1962).
 [5] L.Friedman und F.M.Logullo, *J.Amer.chem.Soc.* **85**, 1549 (1963); *J.Org.Chem.* **34**, 3089 (1969); siehe auch Th.F.Mich, E.J.Nienhouse, Th.E.Farina und J.J.Tufuriello, *J.chem.Educ.* **45**, 272 (1968).
 [6] Die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten unterstützen die Struktur eines Phosphonsäure-i-Amyl-esters **2**, Fp 224-225°C



- [7] M.Stiles und R.G.Miller, *J.Amer.chem.Soc.* **82**, 3802 (1960); R.Knorr, Dissertation Universität München.
 [8] G.Märkl, A.Merz und F.Lieb, *Angew.Chem.* **79**, 59 (1967); G.Märkl und A.Merz, *Tetrahedron Letters (London)* **1968**, 3611.
 [9] G.Wittig und L.Pohmer, *Angew.Chem.* **67**, 348 (1955); *Chem.Ber.* **89**, 1334 (1956).
 [10] G.Märkl und A.Merz, *Tetrahedron Letters (London)* **1971**, im Druck.
 [11] G.Märkl und A.Merz, *Tetrahedron Letters (London)* **1969**, 1231.
 [12] M.D.Rausch, F.E.Tibbetts und H.B.Gordon, *J.Organometallic Chem.* **5**, 493 (1957); siehe auch H.Heaney und J.M.Jablonski, *J.chem.Soc.[London]* (C) **1968**, 1895.