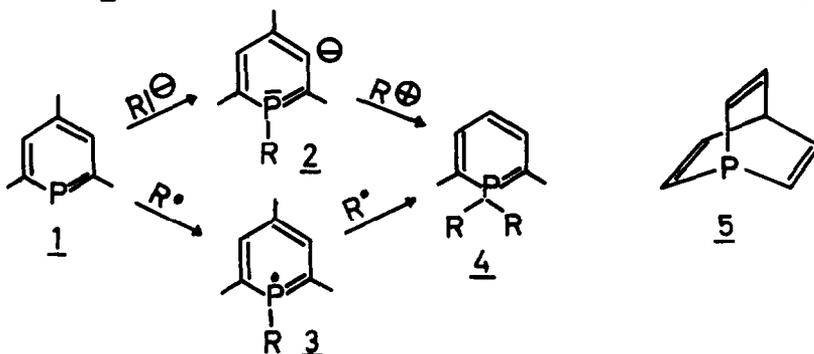


ZUR UMSETZUNG DES PHOSPHABENZOLSYSTEMS MIT CARBENEN UND
CARBENOIDEN

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

(Received in Germany 18 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Die bisherigen Untersuchungen zur Chemie der Phosphabenzole 1 (im wesentlichen des 2.4.6-Triphenylderivates) lassen den Schluß zu, daß die Reaktivität dieses Systems ausschließlich durch das Heteroatom bestimmt wird. 2.4.6-Triphenylphosphabenzol weist praktisch keinen nucleophilen Charakter auf, dagegen besitzt es ausgeprägte Reaktivität gegenüber nucleophilen [1] und radikalischen [2] Reaktionspartnern; über 1-R-Phosphabenzolanionen 2 bzw.-radikale 3 bilden sich 1.1-disubstituierte Phosphabenzole 4 des



5-bindingen Phosphors der Koordinationszahl 4 [3].

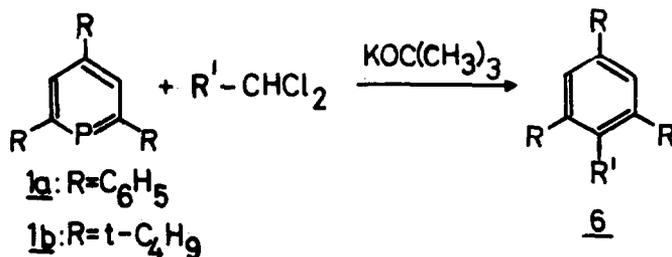
Während 1.4-Cycloadditionen am Phosphabenzolssystem mit hochreaktiven Dienophilen wie Hexafluorbutin [4], Dicyanacetylen [5] und Arinen [6] unter Bildung substituierter Phosphabarrelene 5 gelingen, sind 1.2-Cycloadditionen an der $-P=C$ -Doppelbindung bislang nicht beobachtet worden.

Wir berichten über die Umsetzung von Phosphabenzolen mit Carbenen bzw. Carbenoiden.

2.4.6-Triphenylphosphabenzol 1a reagiert weder mit CCl_3COONa noch mit $C_6H_5-HgCl_2Br$; da bei der Thermolyse dieser Verbindungen nach D. Seyferth [7] wahrscheinlich das elektrophile Dichlorcarben entsteht, bestätigt sich somit erneut die geringe Nucleophilie dieses Phosphabenzols. Im Gegensatz

hierzu reagiert 1a wie das 2.4.6-Tertert.butyl-phosphabenzol mit den Halogenmethanen CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ /Kalium-tert.butanolat. Die Reaktivität gegenüber den hier anzunehmenden carbenoiden Dihalogenalkyl-anionen unterstreicht die Elektrophilie des Phosphabenzolsystems.

Die Reaktionsergebnisse sind überraschend: sowohl aus 2.4.6-Triphenyl- als auch aus 2.4.6-Tertert.butyl-phosphabenzol werden unter Einbau des carbenoiden Kohlenstoffatoms und Eliminierung des Phosphors die Benzolderivate 6 (Tabelle 1) gebildet:



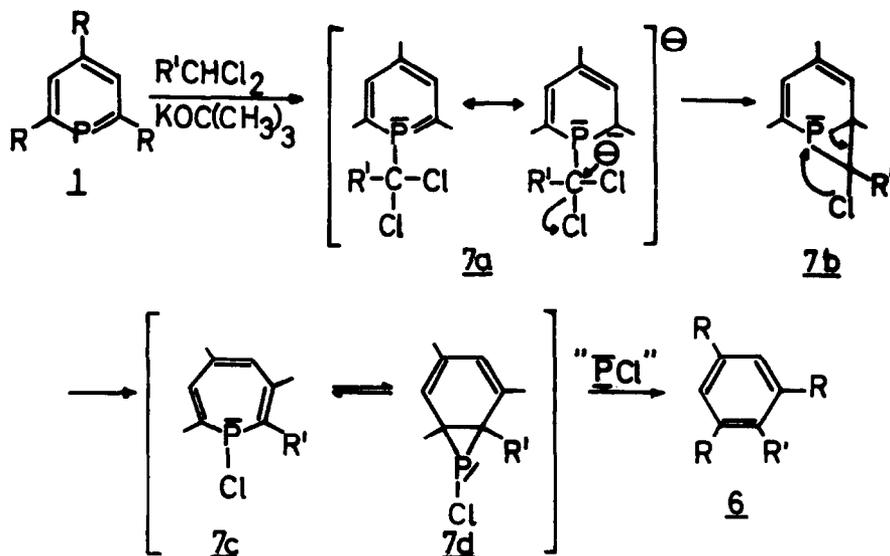
	<u>6</u>	R'	Ausb. % d. Th.	Fp [°C]	UV-Spektrum λ_{max} (log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum
	<u>6a</u>	H	38	172	254 (4.75)	
	<u>6b</u>	Cl	25	100-101 [8]	222 (4.18) 226 (4.19) 263 (3.29)	
	<u>6c</u>	C_6H_5	35	216-218	247 (4.62)	
	<u>6d</u>	H	60	74 [9]		8.67 τ (S) 27H; 2.75 τ (S) 3H.
	<u>6e</u>	Cl	63	162	220 (3.93) 227 (3.94) 267 (2.42)	8.70 τ (S) 9H; 8.47 τ (S) 18H; 2.64 τ (S) 2H.
	<u>6f</u>	C_6H_5	64	139	222 (4.41) ⁺ 257 (2.57) 263 (2.64)	8.98 τ (S) 18H; 8.67 τ (S) 9H; 2.50 τ (S) 2H; 2.71 τ (M) 5H.

TABELLE 1

+ Schulter

Für die Bildung der Benzolderivate 6 schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus vor: Das zunächst analog 2 entstandene 1-Dichloralkyl-phosphabenzolanion 7a schließt durch intramolekulare nucleophile Substitution des Carbanions den Phosphiranring zu 7b, das hierauf zum 1-Chlorphosphepin 7c umlagert; das Valenzisomere 7d unterliegt dann einem cheletropen Zerfall zum Benzolderivat 6.

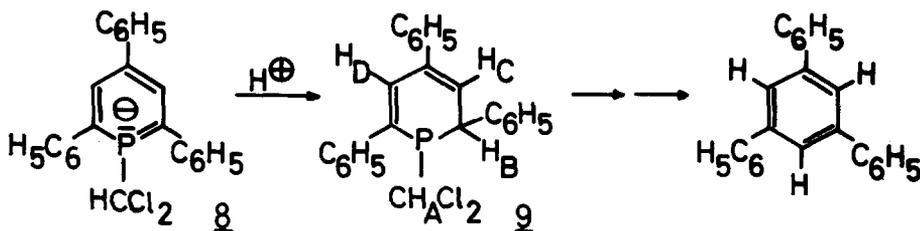
Für die intermediäre Bildung der Anionen 7a spricht die Umsetzung von 2.4.6-Triphenylphosphabenzol 1a mit Dichlormethyl-lithium in Tetrahydrofuran [10] bei -80°C ; es entsteht das tiefrote 1-Dichlormethyl-phosphabenzol-



anion **8**, dessen Protonierung bei -80° (mit Eisessig) das 1-Dichlormethyl-2.4.6-triphenyl-1.2-dihydro-phosphabenzol **9** als farbloses Öl ergibt.

1H -NMR-Spektrum **9** : H_A : 4.42 τ (D) 1H, $^2J_{P-H}$ 6.5 Hz ; H_B : 6.80 τ (Q) 1H, $^2J_{P-H}$ 13 Hz ; $^2J_{H-H}$ 3.5 Hz ; H_C : 3.46 τ (Q) 1H, $^3J_{P-H}$ 3 Hz ; $^2J_{H-H}$ 3.5 Hz ; arom. Bandenkomplex, H_D : 2.13-2.85 τ 16H;

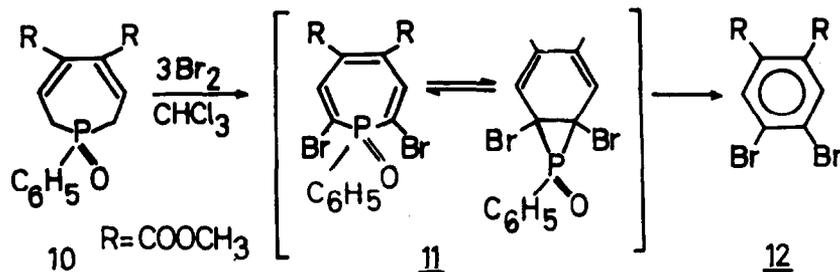
Das Anion **8** zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu 1.3.5-Triphenyl-benzol; die Dichlormethylverbindung **9** ist ebenfalls nicht beständig, bereits bei der Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid erfolgt die Umwandlung in den aromatischen Kohlenwasserstoff:



Der unter außerordentlich milden Bedingungen verlaufende Umbau der Phosphabenzole in die aromatischen Kohlenwasserstoffe - auch im Fall der sterisch gehinderten 1-Chlor- bzw. 1-Phenyl-2.4.6-tert-butylbenzole **6e, f** - ist ungewöhnlich.

Eine Analogie, die zugleich die Annahme eines intermediären Phosphepins unterstützt, findet sich in der Umsetzung von 1-Phenyl-1-oxo-4.5-dicarboxymethoxy-dihydrophosphepin **10** mit Brom ($100^\circ C$ in Chloroform) zum 4.5-Dibrom-

phtalsäureester 12 [11] ; auch hier ist die Forderung nach der nicht faßbaren Dibrom-phosphepin-Zwischenstufe 11 plausibel:



Etwas unerwartet reagiert 2.4.6-Tritert.butyl-phosphabenzol 1b im Gegensatz zum Triphenylderivat 1a auch beim Erhitzen mit CCl_3COONa bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_2\text{Br}$ in Dimethoxyäthan glatt in 53- bzw. 72-proz. Ausb. zum 1-Chlor-2.4.6-tritert. butylbenzol. Andererseits findet zwischen 1b und Dichlormethyl-lithium bei -80°C in THF keine Reaktion statt, ebenso wenig reagiert 1b mit Phenyllithium bei Raumtemperatur zu einem 1-Phenyl-phosphabenzolanion 2.

Hieraus wird deutlich, daß die Elektrophilie des Phosphabenzolringsystems entscheidend von den Substituenten mitgeprägt wird: der Übergang von der Aryl- zur Alkylsubstitution in 1 bewirkt offenbar eine drastische Abschwächung der elektrophilen Eigenschaften, so daß im Tritert.butyl-phosphabenzol 1b die synchrone elektrophile Carben-Cycloaddition an die P=C-Doppelbindung möglich wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl und A.Merz, Tetrahedron Letters 1968, 3611.
- [2] K.Dimroth und W.Städe, Angew.Chem. 80, 966 (1968).
- [3] G.Märkl und A.Merz, Tetrahedron Letters 1969, 1231.
- [4] G.Märkl und F.Lieb, Angew.Chem. 80, 702 (1968).
- [5] F.Lieb, Dissertation Würzburg 1969.
- [6] G.Märkl, F.Lieb und C.Martin, in Vorbereitung.
- [7] D.Seyferth und J.M.Burlitch, J.Amer.chem.Soc. 86, 2730 (1964).
- [8] K.Dimroth, F.Kalk, R.Sell und K.Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 625, 51 (1959).
- [9] P.D.Bartlett, M.Roha und M.Stiles, J.Amer.chem.Soc. 76, 2349 (1954);
D.A.Mc Cauley, A.P.Lien und P.J.Launer, ibid. 76, 2354 (1954).
- [10] G.Köbrich, K.Flory und W.Drischel, Angew.Chem. 76, 536 (1964).
- [11] G.Märkl und H.Schubert, Tetrahedron Letters 1970, 1273.