

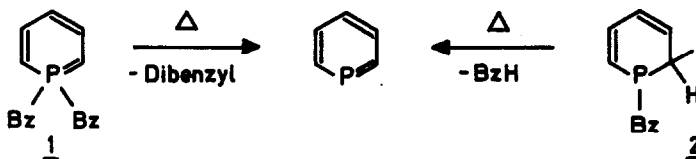
METHYLEN-PHOSPHACYCLOHEXADIEN-PHOSPHABENZOL-UMLAGERUNG

Gottfried Märkl und Dieter E. Fischer

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

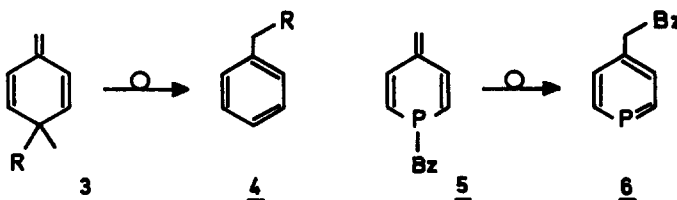
(Received in Germany 25 October 1972; received in UK for publication 30 October 1972)

Die Thermolyse von 1.1-Dibenzyl-1-phosphabenzolen (1) und 1-Benzyl-1.2-bzw.1.4-dihydro-1-phosphabenzolen (2) hat sich als wichtiges, allgemeines Prinzip zur Synthese 6-gliedriger Phosphor-Heteroaromaten des 3-bind.Phosphors der Koord.zahl 2 erwiesen:



1-Benzyl-1.2-dihydro-2.4.6-triphenylphosphabenzol zerfällt bei 250°C unter Bildung des Phosphabenzols [1], 1.1'-Dibenzyl-2.2'.6.6'-tetraphenyl-1.1'-diphospha-dipyrylen spaltet bei 320°C Dibenzyl ab und geht in das 1.1'-Diphospha-2.2'.6.6'-tetraphenyl-dipyrylen über [2], 1-Benzyl-2-phenyl-1.2-dihydro-1-phosphanaphthalin bildet bei 250°C das 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin [3], 2.6-Diphenyl-1-aza-4-phospha-4-tert.butyl-cyclohexadien wird bei 280-300°C zum 2.6-Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol thermolysiert [4].

Wir untersuchten das thermische Verhalten der 1-Benzyl-1-phospha-4-methylen-cyclohexadiene-2.5 5. Als heterocyclisches Analogon zu der erstmals von K.v.Auwers [5] beobachteten "Semibenzol"-Umlagerung der 3-Methylen-cyclohexadiene-1.4 3 (R = CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) in die aromatischen Kohlenwasserstoffe 4 schien uns eine Wanderung der Benzylgruppe zum exoständigen Methylen-C-Atom, eine "Semiphosphabenzol-Umlagerung 5 → 6 denkbar:



Zur Darstellung von 1-Benzyl-1-phospha-4-methylen-cyclohexadienen 5 eignet sich die von uns beschriebene Methode zur Synthese der 1-Phenyl-1-phospha-4-diphenylmethylen-cyclohexadiene [6]. Durch Cycloaddition von Bis(hydroxymethyl)-benzylphosphin an die entsprechenden Chalkone und anschließende  $\text{SeO}_2$ -Dehydrierung werden die Dienone 7 erhalten,

7a, R = H, Fp 142-143°C, Ausb. 64% [2];

7b, R =  $\text{CH}_3$ , Fp 138.5-139.5°C, Ausb. 75%;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ :  $-\text{CH}_3$  7.52 $\tau$  (s), 6H; Benzyl- $\text{CH}_2$  6.66 $\tau$  (d), 2H,  $^2J_{\text{P-H}}$  18 Hz; Phenyl-, Vinyl-H 1.93-3.59 $\tau$  (m), 15H;

IR-Spektrum:  $\nu_{\text{CO}}$  1625  $\text{cm}^{-1}$  (6.15 $\mu$ );  $\nu_{\text{C=C}}$  1600  $\text{cm}^{-1}$  (6.24 $\mu$ );

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  355 nm ( $\epsilon$ 12200); 335 nm, sh (11400);

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ ) 398, rel. Int. 57%;

deren Umsetzung mit Diphenylketen liefert die phenylsubstituierten Methylen-phospha-cyclohexadien-oxide 8,

8a, R = H, Fp 235-236°C, Ausb. 99%, zitronengelbe Kristalle;

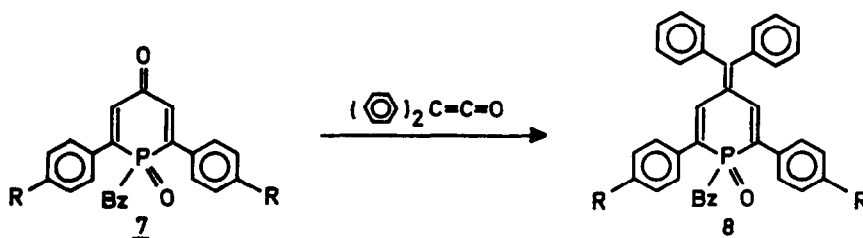
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ : Benzyl- $\text{CH}_2$  6.74 $\tau$  (d), 2H,  $^2J_{\text{P-H}}$  18 Hz; Phenyl-, Vinyl-H 2.08-3.60 $\tau$  (m), 27H;

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  368 nm ( $\epsilon$ 24000); 295 nm (15800); 243 nm (16000);

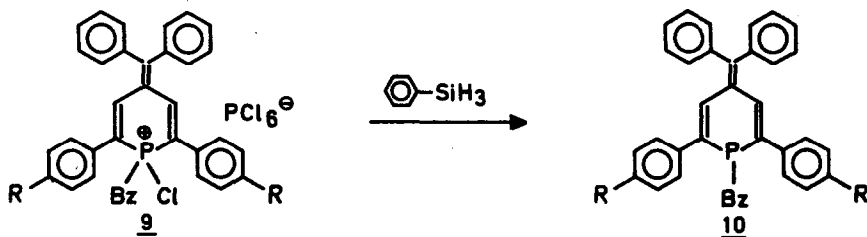
8b, R =  $\text{CH}_3$ , Fp 239-240°C, Ausb. 97%;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ :  $-\text{CH}_3$  7.60 $\tau$  (s), 6H; Benzyl- $\text{CH}_2$  6.73 $\tau$  (d), 2H,  $^2J_{\text{P-H}}$  18 Hz, Phenyl-, Vinyl-H 2.17-3.59 $\tau$  (m), 25H;

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  371 nm ( $\epsilon$ 26000); 323 nm (18500); 251 nm (18400);



Durch Umsetzung von 8 mit  $\text{PCl}_5$  in einem  $\text{CHCl}_3$ /Benzol-Gemisch bei Raumtemp. werden die tiefroten, kristallinen, stark hygroskopischen Chloride erhalten, die nach der Analyse als Hexachlorophosphate 9 vorliegen, deren Reduktion mit Phenylsilan ergibt die 1-Benzyl-1-phospha-4-methylen-cyclohexadiene-2.5 10:



10a, R = H, zitronengelbe Kristalle, Fp 169.5–171.0°C, Ausb. 82%;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Benzyl-CH<sub>2</sub> 7.39τ (d), 2H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> 6.9 Hz; Vinyl-H 3.50–3.80τ (m), 2H; Phenyl-H 2.49–3.31τ (m), 25H;

UV-Spektrum(Äthanol): λ<sub>max</sub> 381 nm (ε24100); 303 nm (13200); 255 nm (27300);

Massenspektrum: M<sup>+</sup> (C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>P) 504; rel.Int. 21%; [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> 413, basepeak;

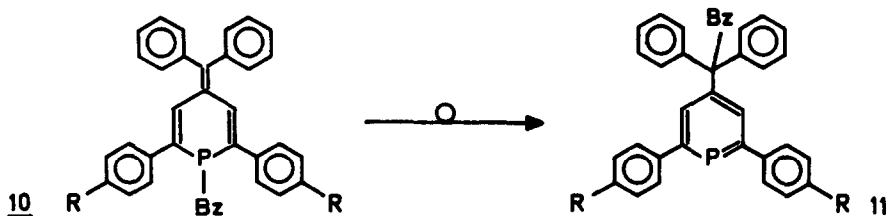
10b, R = CH<sub>3</sub>, zitronengelbe Kristalle, Fp 169–170°C, Ausb. 74%;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: -CH<sub>3</sub> 7.65τ (s), 6H; Benzyl-CH<sub>2</sub> 7.20τ (d), 2H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> 7.0 Hz; Phenyl-, Vinyl-H 2.39–3.66τ (m), 25H;

UV-Spektrum(Äthanol): λ<sub>max</sub> 379 nm (ε22600); 306 nm (14300); 255 nm (27300);

Massenspektrum: M<sup>+</sup> (C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>P) 532, rel.Int. 20%; [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> 441, basepeak;

Die 1-Benzyl-1-phospha-4-methylen-cyclohexadiene 10 erleiden in der Schmelze bei 250°C tatsächlich die erwartete "Semiphosphabenzol"-Phosphabenzol-Umlagerung, die in 4-Stellung triphenyläthylsubstituierter Phosphabenzole 11 entstehen in sehr guten bis quant. Ausbeuten:



11a, R = H, farblose Kristalle, Fp 216–218°C, Ausb. 80%;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Benzyl-CH<sub>2</sub> 5.90τ (s), 2H; Phenyl-, Phosphorin-H 2.00–3.45τ (m), 27H;

UV-Spektrum(Äthanol): λ<sub>max</sub> 272 nm (ε34400);

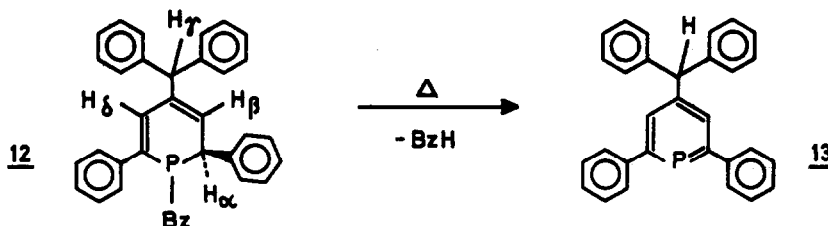
Massenspektrum: M<sup>+</sup> (C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>P) 504, rel.Int. 12% [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> 413, basepeak;

11b, R = CH<sub>3</sub>, farblose Kristalle, Fp 214–216°C, Ausb. 76%;

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: -CH<sub>3</sub> 7.60τ (s), 6H; Benzyl-CH<sub>2</sub> 5.89τ (s), 2H; Phosphorin-H 2.16τ (d), 2H, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> 6.5 Hz; Phenyl-H 2.42–3.57τ (m), 23H;

UV-Spektrum(Äthanol):  $\lambda_{\max}$  274 nm ( $\epsilon$ 32000);

Wird die Umsetzung des Oxids 8a mit  $\text{PCl}_5$  in Benzol durchgeführt, dann bildet sich überraschend nicht das tiefrote Chlorid 9, R = H, sondern ein gelbes hygrokopisches Salz (Zusatzung 1 Mol Oxid/1 Mol  $\text{PCl}_5$ ), das bei der Reduktion mit Phenylsilan das Dihydrophosphabenzol 12 liefert; 12 wird in Übereinstimmung mit dem Prinzip der thermischen Debenzylierung bei  $260^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von Toluol zum Phosphabenzol 13 thermolysiert:



12, farblose Kristalle, Fp  $141-142^\circ\text{C}$ , Ausb.47%;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ : Benzyl- $\text{CH}_2$  7.06 $\tau$  (d), 2H,  $^2J_{\text{P-H}}$  2.2 Hz;  $\text{H}_\alpha$  6.42 $\tau$  (d) mit nicht aufgelöster Feinstruktur, 2H,  $^2J_{\text{P-H}}$  7.7 Hz;  $\text{H}_\beta$  4.17-4.43 $\tau$  (breites Singulett), 1H;  $\text{H}_\gamma$  4.78 $\tau$  (breites Singulett), 1H; Phenyl-H,  $\text{H}_\delta$  2.49-3.40 $\tau$  (m), 26H;

UV-Spektrum(Äthanol):  $\lambda_{\max}$  315 nm ( $\epsilon$ 10600);

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_7\text{H}_{31}\text{P}$ ) 506, rel. Int. 92%;  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]^+$  414; 66%;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$  167; 7%;

13, farblose Nadeln, Fp  $114.5-115.5^\circ\text{C}$ , Ausb.53%;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ :  $\text{H}_\gamma$  4.10-4.30 $\tau$  (m), 1H; Phenyl-, Phosphorin-H 2.05-2.90 $\tau$  (m), 22H;

UV-Spektrum(Äthanol):  $\lambda_{\max}$  270 nm ( $\epsilon$ 35500);

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_{23}\text{P}$ ) 414, basepeak;

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Letters* 1971, 1215.
- [2] G. Märkl, D.E. Fischer und H. Olbrich, *ibid.* 1970, 645.
- [3] G. Märkl und K.H. Heier, *Angew. Chem.* im Druck.
- [4] G. Märkl und D. Matthes, *Angew. Chem.* im Druck.
- [5] K.v. Auwers, *Liebigs Ann. Chem.* 352, 219 (1907); *Ber. dtach. chem. Ges.* 55, 2167 (1922).
- [6] G. Märkl und H. Olbrich, *Angew. Chem.* 78, 598 (1966).