

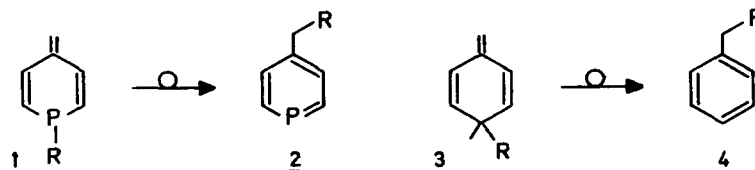
METHYLEN-PHOSPHACYCLOHEXADIEN-PHOSPHABENZOL-UMLAGERUNG
ZUM MECHANISMUS

Gottfried Märkl und Dieter E. Fischer

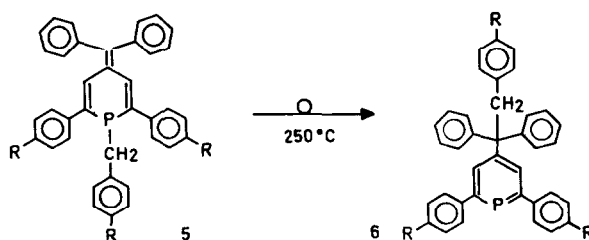
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 1 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Die kürzlich beschriebene Semiphosphabenzol-Phosphabenzol-Umlagerung 1 → 2 [1] stellt das P-heterocyclische Analogon der 3-Methylen-cyclohexadien-1.4 (Semibenzol)-Benzol-Umlagerung 3 → 4 [2] dar:



1-Benzyl-2.6-diphenyl-4-diphenylmethylene-1-phosphacyclohexadiene-2.5 (5) lagern bei 250°C um in die substituierte Phosphabenzole 6:



Ein intramolekularer Verlauf dieser Umlagerung ist a priori wenig wahrscheinlich. Die sigma-trope [1s,5s]-Verschiebung der Benzylgruppe (für die synchrone thermische [1s,5s]-Umlagerung eines Phosphins unter Lösung einer P-C-Bindung bietet die Umwandlung von 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nonatrien in 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonatrien ein Beispiel [3]) ist aus sterischen Gründen praktisch unmöglich, eine intramolekulare Umlagerung über Ionen- oder Radikalpaare ist unter den Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlich (für die thermische heterolytische Spaltung der P-C-Bindung tert.Phosphine finden sich überdies unseres Wissens keine Beispiele).

Durch Kreuzungsexperimente gelang uns der eindeutige Nachweis für den intermolekularen Ablauf der Semiphosphabenzol-Phosphabenzol-Umlagerung. Die Thermolyse würde mit einem Gemisch

von 1-Benzyl-2.6-di-p-tolyl-4-diphenylmethyl-1-phosphacyclohexadien-2.5 (5a, R = CH₃, R' = H) und 1-p-Xylyl-2.6-diphenyl-4-diphenylmethyl-phosphacyclohexadien-2.5 (5b, R = H, R' = CH₃) durchgeführt.

5a, zitronengelbe Kristalle, Fp 169-170°C [1]

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃ 7.65τ (s), 6H; Benzyl-CH₂ 7.20τ (d), 2H, ²J_{P-H} 7.0 Hz;

Massenspektrum: M⁺ (C₃₉H₃₃P) 532, 21 %; [M-C₆H₅CH₂]⁺ 443, 100 %, basepeak;

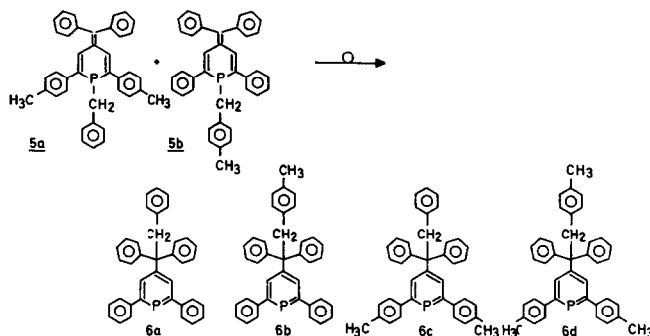
5b, Fp 175-175,5°C, Ausb. 55 %;

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃ 7.69τ (s), 3H; Benzyl-CH₂ 7.21τ (d), 2H, ²J_{P-H} 7.0 Hz;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 383 nm (ε 19800); 303 nm (11300); 255 nm (23100);

Massenspektrum: M⁺ (C₃₈H₃₁P) 518, rel. Int. 19%; [M-CH₃C₆H₄CH₂]⁺ rel. Int. 100 %;

Die massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsgemisches bestätigt, daß alle für einen intermolekularen Umlagerungsmechanismus zu erwartenden Phosphabenzole 6a, 6b, 6c und 6d gebildet werden:



Massenspektrum (siehe auch Abb.1):

Phosphorin 6a, M⁺ (C₃₇H₂₉P) 504; rel. Int. 5%; 6b, M⁺ (C₃₈H₃₁P) 518; 9.7 %;

6c, M⁺ (C₃₉H₃₃P) 532; 3.3 %; 6d, M⁺ (C₄₀H₃₅P) 546; 3.1 %;

[6a - C₆H₅CH₂]⁺, [6b - CH₃C₆H₄CH₂]⁺ 413 (Z, R = H), rel. Int. 100%;

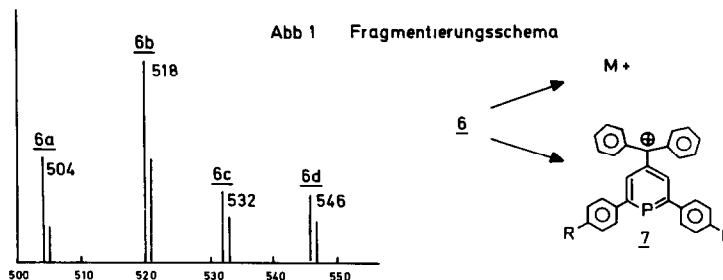
[6c - C₆H₅CH₂]⁺, [6d - CH₃C₆H₄CH₂]⁺ 441 (Z, R = CH₃), 46.5 %;

Während die Phosphabenzole 6a und 6c bereits bekannt waren [1], wurden zur Kontrolle 6b und 6d durch Umlagerung der entsprechenden Phosphacyclohexadiene 5b und 5d synthetisiert.

5d, R = CH₃, R' = CH₃, Fp 185-186°C, Ausb. 65 %;

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃ 7.69τ (s), 3H; 7.63τ (s), 6H; Benzyl-CH₂ 7.24τ (d), 2H; ²J_{P-H} 7.5 Hz;

Die Massenspektren der Phosphine 5 sind nicht identisch mit denen der zugehörigen, zu 5 isomeren Phosphorine 6; da ein Gemisch von 5a und 5b im Massenspektrum nur diese Molekulationen, nicht hingegen die Phosphorinonen der gekreuzten Umlagerung zeigt, ist bewiesen, daß die Umlagerung im Massenspektrometer nicht eintritt.



Phosphorin 6b, Fp 218-219°C

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃ 7.77τ (s), 3H; -CH₂- 5.95τ (s), 2H; Phosphorin-H 2.20τ (d), 2H;
³J_{P-H} 6.5 Hz;

UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 267 nm (ε 34600);

Phosphorin 6d, Fp 176-178°C

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃ 7.80τ (s), 3H; 7.64τ (s), 6H; -CH₂- 5.99τ (s), 2H; Phosphorin-H
 2.99τ (d), 2H, ³J_{P-H} 6 Hz;

UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 273 nm (ε 39100);

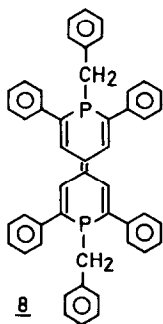
Obwohl in den Massenspektren der Phosphorine 6 die den Tritylkationen analogen Fragmente 7 die basepeaks sind, werden bei der Spektrometrie der Phosphoringemische 6b,6c bzw. 6a und 6d nur die Molekülpeaks der eingebrachten Phosphorine, nicht die der Kreuzungsprodukte beobachtet.

Massenspektrum 6b,6c: M⁺ (6b) 518, rel.Int. 14,8 %; M⁺ (6c) 532, rel.Int. 11,3 %; 7, (R = H) 413, rel.Int. 100 %; R = CH₃, 441, rel.Int. 83,5 %;

Dieses Ergebnis beweist, daß ein nachträglicher Austausch der Benzylreste -CH₂C₆H₄R' in den Phosphorinen 6 - unter den Bedingungen des Massenspektrometers - und damit die Vortäuschung eines intermolekularen Mechanismus ebenfalls auszuschließen ist.

Verläuft die Umlagerung ionisch oder radikalisch? Thermische heterolytische Spaltungen der P-C-Bindung in tert.Phosphinen sind unseres Wissens nicht bekannt. Für einen radikalischen Mechanismus sprechen die exp. Befunde der bisher untersuchten thermischen Debenzylierungen zu P-Heteroaromaten.

Die quant.Bildung von Dibenzyl bei der Thermolyse von 1.1-Dibenzyl-2.4.6-triphenyl-phosphabenzol zu 2.4.6-Triphenylphosphabenzol [4] und 1.1'-Dibenzyl-2.2'6.6'-tetraphenyl-diphosphadipyrylen 8 zu 1.1-Diphospha-dipyrylen [5] unterstützt die intermediäre Bildung von Benzylradikalen, 8 ist überdies den 4-Methylen-phosphacyclohexadienen 1 strukturell eng verwandt. Für die Semibenzol-Benzol-Umlagerung wurde für R = CH₂CH=CH₂, CH₂C₆H₅, CCl₃, CHCl₂ ebenfalls ein Radikalmechanismus nachgewiesen.

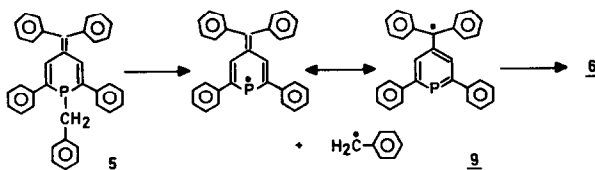


Wir konnten zeigen, daß thermolytisch aus $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erzeugte Benzylradikale in die Umlagerung der Methylene-phosphacyclohexadiene 1 einzugreifen vermögen.

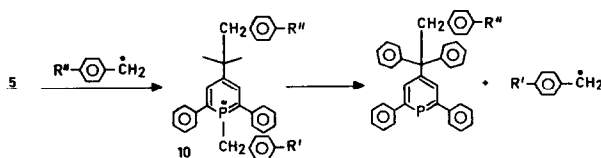
Bei der Umlagerung von 1-p-Xylyl-1-phospha-cyclohexadien 5b in Gegenwart von $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entsteht neben dem Xylylphosphorin 6b auch das Benzylphosphorin 6a.

Massenspektrum: 6b, M^+ ($\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{P}$) 518, rel.Int. 9.2 %;
6a, M^+ ($\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{P}$) 504, 4.0 %;
 $[\text{6a} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$, $[\text{6b} - \text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ 413, rel.Int. 100%;

Der radikalische Umlagerungsmechanismus ist damit gesichert:



Für das resonanzstabilisierte Radikal 9 (heterocyclisches Analogon des Tritylradikals) ist unter den Reaktionsbedingungen eine Dimerisierung nicht zu erwarten. Daß bei der Umlagerung kein Dibenzyl gebildet wird, scheint plausibel nur mit einem der Semibenzol-Benzol-Umlagerung [6] entsprechenden Radikalkettenmechanismus zu deuten, hinreichende Beweise für diese Annahme stehen aber noch aus:



Phosphabenzolradikale 10 wurden schon früher als Zwischenstufen der radikalischen Arylierung der Phosphabenzole wahrscheinlich gemacht [7].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl und D.E. Fischer, *Angew. Chem.* 84, im Druck;
 [2] K. Auwers, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 55, 2167 (1922); *ibid.* 36,1861 (1903); *Liebigs Ann.Chem.* 352,219 (1907) usw. S. 247;
 [3] T.J. Katz, C.R. Nicholson und C.A. Reilly, *J.Am.Chem.Soc.* 88, 3832 (1966);
 [4] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Letters* 1971, 1215;
 [5] G. Märkl, D.E. Fischer und H. Olbrich, *ibid.* 1970, 645;
 [6] C.W. Bird und R.C. Cookson, *J.Org.Chem.* 24,441 (1959); M.S. Newman und R.M. Layton, *ibid.* 33, 2338 (1968);
 H. Hart und J.D. De Vrieze, *Tetrahedron Letters* 1968, 4257; B. Miller und Kwo-Hrong Lai, *ibid.* 1971, 1617;
 [7] G. Märkl und A. Merz, *ibid.* 1969, 1231.