

7-Ring-Cycloadditionen von Phosphinen und Arsinen an Hexa-1.5-diene  
Dihydrophosphepine, Dihydroarsepine

Gottfried Märkl und Gerd Dannhardt

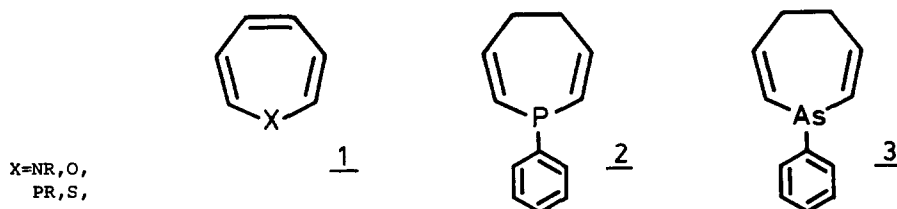
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 3 March 1973; received in UK for publication 13 March 1973)

Unsere Kenntnisse über die 7-gliedrigen 8 $\pi$ -Ringsysteme der Azepine und Oxepine 1 (X=NR,O) haben sich in den letzten Jahren beträchtlich ausgeweitet [1], über entsprechende Ringsysteme mit den schweren Heteroatomen der 5. und 6. Gruppe, den Phosphepinen und Thiepinen 1, (X=PR,S) ist weit weniger bekannt.

Wir beschrieben erstmals ein Phosphepin [2], 1-Phenyl-1-oxo-phosphepin wurde in einer vielstufigen Synthese über das Bicyclo-[3.2.0]-3-phospho-cyclohept-6-en dargestellt F. Mathey [3] erhielt kürzlich 1-Aza-2-phospho-2-oxo-cyclohepta-4.6-diene (Azadihydrophosphepine) durch eine interessante Ringerweiterung von 2-Lithium-oxo-phosphol-3-enen.

Wir berichten jetzt über einen einstufigen Zugang zu Dihydrophosphepinen 2 und Dihydroarsepinen 3 durch radikalische Cycloadditionen von primären Arylphosphinen und Arylarsinen an Hexa-1.5-diene.

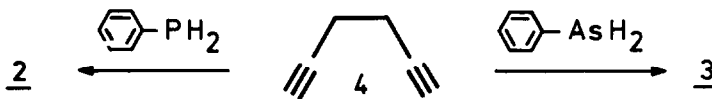


Für thermische Cycloadditionen von Phosphinen und Arsinen an *aktivierte Mehrfachbindungssysteme* wurden zahlreiche Beispiele beschrieben. Die Umsetzungen von Phosphinen und Arsinen mit Butadienen [4], Penta-1.4-dien-3-onen [5] und Penta-1.4-dien-3-onen [6] besitzen präparative Bedeutung zur Synthese von Phospholen und Arsolen, 5-Methylenarsolen (phospholen)-4-onen sowie Phosphorinan-4-onen

Mit den Untersuchungen zur Synthese der Dihydrophosphepine 2 und Dihydroarsepine 3 durch Cycloadditionsreaktionen stellt sich das Problem der Addition von Phosphinen und Arsinen an *isolierte, nicht aktivierte Mehrfachbindungen*, im speziellen Fall an Hexa-1.5-diene

Bei der Umsetzung von Hexa-1.5-dien 4 [7] mit Phenylphosphin (16 Stdn. in siedendem Benzol) in Gegenwart von Azoisobutyronitril wird ein farbloses Öl (Kp<sub>0.01</sub> 65-67°C, Ausb.33%)

erhalten, dessen analyt. und spektroskop. Daten eindeutig für die 1.6-Cycloaddition des primären Phosphins zum 4.5-Dihydrophosphepin 2 sprechen.



2; Massenspektrum (VARIAN MAT CH5, 70eV)  $M^+$  ( $C_{12}H_{13}P$ ) 188, rel.Int.96%;

IR-Spektrum (Kap.Schicht)  $\nu_{C=C}$  1600  $cm^{-1}$  (m);

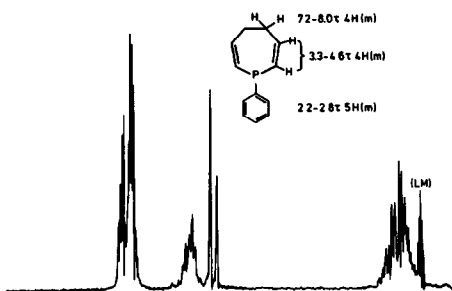
$^1H$ -NMR-Spektrum siehe Abb. 1;

Phenylarsin reagiert mit dem Hexa-1.5-dien unter entsprechenden Bedingungen (Azoisobutyronitril, 7 Stdn. in siedendem Benzol) zum 4.5-Dihydroarsepin,  $Kp_{O,01}$  68-70°C, Ausb. 17 %;

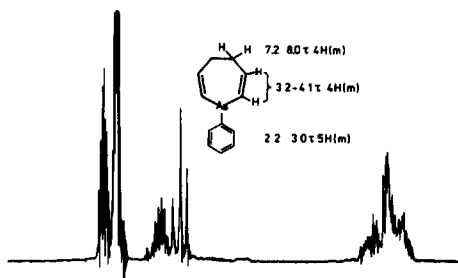
3; Massenspektrum (70 eV)  $\cdot M^+$  ( $C_{12}H_{13}As$ ) 232, rel.Int.46 %;

IR-Spektrum (Kap.Schicht):  $\nu_{C=C}$  1600  $cm^{-1}$  (m);

$^1H$ -NMR-Spektrum siehe Abb.2;

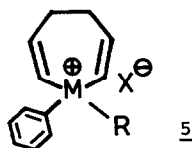


100 MHZ (XL-100)  $^1H$ -NMR-Spektrum von 1-Phenyl-4.5-dihydrophosphepin 2 in Aceton- $d_6$ , P-31 Breitbandentkopplung.



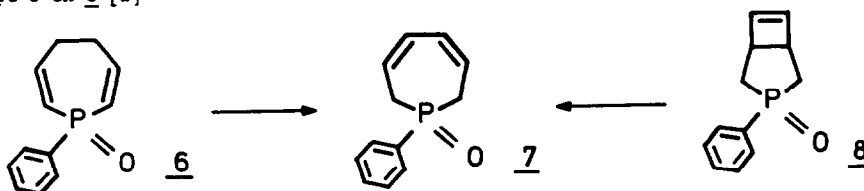
100 MHZ  $^1H$ -NMR-Spektrum von 1-Phenyl-4.5-dihydroarsepin 3 in  $CDCl_3$

Die Struktur des 1-Phenyl-4.5-dihydrophosphepins 2 wie des Dihydroarsepins 3 wird durch die Bildung der Quartärsalze 5 bzw. Oxide 6 und deren analytische und spektroskopische Daten erhärtet. In Tab. 1 sind die Derivate von 2 und 3 zusammengestellt.



|   | x                              | Fp<br>°C | Ausb.<br>% d.Th. | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> )   |
|---|--------------------------------|----------|------------------|--|
| M = P   |                                |          |                  |  |
| R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>   | Br                             | 209-210  | 100              | Benzyl-CH <sub>2</sub> 5.4τ (d), <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> 15 Hz;  |
|   | ClO <sub>4</sub>               | 86-87    | 100              | Benzyl-CH <sub>2</sub> : 6.0τ (d), <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> 14 Hz;  |
| -CH <sub>3</sub>                                    | ClO <sub>4</sub>               | 107-108  | 95               | -CH <sub>3</sub> : 7.76τ (d), <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> 14 Hz;   |
| -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                    | ClO <sub>4</sub>               | 112-113  | 93               | Äthyl-CH <sub>3</sub> : 8.84 u. 8.52τ (Dublett des CH <sub>3</sub> -Tripletts); <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> 7 Hz, <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> 20 Hz; |
| M = As  |                                |          |                  |  |
| R = -CH <sub>3</sub>                                | J                              | 172-173  | 100              | Phenyl-, Vinyl-H: 1.74-3.34τ, 9H (m),<br>-CH <sub>3</sub> 7.44τ, 3H (s)<br>-CH <sub>2</sub> -: 7.12-7.62τ, 4H (m);                                       |
| R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> - | Br                             | 205-206  | 57               | Phenyl-, Vinyl-H: 1.66-3.44τ, 14H (m)<br>Benzyl-CH <sub>2</sub> 5.12τ, 2H (s)<br>-CH <sub>2</sub> - 7.30-7.96τ, 4H (m)                                   |
| 1-Phenyldihydrophosphepinoxid (6)                   | KP <sub>0.05</sub><br>135-140° |          | 100              | Phenyl-H: 2.04-2.76τ, 5H (m),<br>Vinyl-H: 2.76-4.66τ, 4H (m),<br>-CH <sub>2</sub> - 7.0-8.0τ, 4H (m);  |
| 1-Phenyldihydroarsepinoxid (6)                      | Kugelrohrdestillation          |          | 66               | Phenyl-, Vinyl-H 1.6-4.0τ, 9H (m);<br>-CH <sub>2</sub> -: 6.7-7.8τ, 4H (m);  |

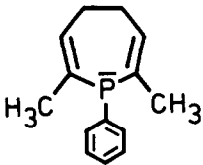
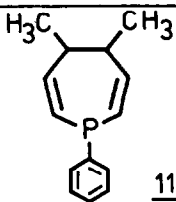
Ähnlich der Isomerisierung des von W.L. Mock [8] beschriebenen 4,5-Dihydrothiepin-1,1-dioxids zum 2,7-Dihydrothiepin-1,1-dioxid [9] lagert 1-Phenyl-1-oxo-4,5-dihydrophosphepin 6 in siedendem Benzol in Gegenwart von Triäthylamin (ebenso bei der Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quantitativ zum 1-Phenyl-1-oxo-2,7-dihydrophosphepinoxid 7 um; 7 ist identisch mit dem Reaktionsprodukt der electrocyclischen Ringöffnung von Bicyclo-[3.2.0]-3-phosphacyclohept-6-en 8 [2]



Das Dihydrophosphepinoxid 7 wird durch Silicchloroform in siedendem Benzol zum 1-Phenyl-2,7-dihydrophosphepin 9 reduziert, Kp<sub>0.01</sub> 70-74°C, Ausb. 32 %.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 9, Phenyl-H: 2.16-2.88τ, 5H (m), Vinyl-H: 3.42-4.28τ, 4H (m);  
-CH<sub>2</sub> 2.50-2.58τ (Dublett v. Dubletts), 4H, J<sub>HH</sub> 3 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 7 Hz,

Die radikalische 7-Ringcycloaddition primärer Phosphine und Arsine gelingt auch mit substituierten 1,5-Hexadienen. Okta-2,6-dien [10] und 3,4-Dimethyl-hexa-1,5-dien [11] reagieren in Gegenwart von AIBN zu den dimethylsubstituierten Dihydrophosphepinen 10 und 11 (Tab.2)

|   | Fp(Kp)<br>[°C]                   | Ausb.<br>[%] | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum<br>(CDCl <sub>3</sub> , τ)  | Massenspektrum<br>M <sup>+</sup> /rel.Int.<br>(70 eV, 300 μA) |
|---|----------------------------------|--------------|---|---|
|  <p style="text-align: right;"><u>10</u></p> | Kp <sub>0.1</sub><br>110-<br>115 | 28           | Phenyl-H 1 8-3.0τ, 5H(m),<br>Vinyl-H 3 10-4 44τ, 2H(m)<br>-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> - 7 0-8.6τ, 10H(m)            | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> P <sup>+</sup><br>216/100%    |
| Benzyl-<br>phosphonium-<br>bromid   | 280<br>(Zers)                    | 65           | Benzyl-CH <sub>2</sub> 6.22τ, 2H<br>(ABX)   | (M-HBr) <sup>+</sup><br>306/6%                                |
|  <p style="text-align: right;"><u>11</u></p> | Kp <sub>0.015</sub><br>85-90     | 24           | Phenyl-H 1 1.80-3 0τ, 5H(m),<br>Vinyl-H 3 20-4 50τ, 4H(m);<br>-CH 7 38-8.48τ, 2H(m)<br>-CH <sub>3</sub> 8.60-9.20τ, 6H(m) * | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> P <sup>+</sup><br>216/58%     |
| Benzyl-<br>phosphonium-<br>bromid   | 220-<br>234 *                    | 69           | Benzyl-CH <sub>2</sub> 5.32τ (d), 5.44τ<br>(d), 2H, <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> 15 Hz,                                    |   |

\* es liegt ein Gemisch der meso- und der D,L-Form vor.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L.A. Paquette, Nonbenzoid Aromatics J P. Snyder, Vol.I S. 249ff  
Academic Press, N Y. and London 1969,
- [2] G Märkl u. H Schubert, Tetrahedron Letters 1970,1273,
- [3] J.P. Lampin u. F Mathey, Tetrahedron 28,5367(1972),
- [4] G. Markl u. H Hauptmann, Tetrahedron Letters 1968,3257;  
R. Potthast, Dissertation 1969, Universität Würzburg,
- [5] G. Märkl u. H. Hauptmann, in Vorbereitung,
- [6] R.P. Welcher u N.E Day, J.Org Chem.27,1824(1962),  
G Märkl u H Olbrich, Angew. Chemie 78,598(1966),  
G Markl, D.E. Fischer u H Olbrich, Tetrahedron Letters 1970,645,
- [7] F. Sondheimer u R.A. Raphael, J.Chem.Soc. (London) 1950,120,
- [8] W L. Mock, Chem.Comm. 1970,1254,
- [9] W.L. Mock, J Amer.Chem.Soc. 89,1281(1967);
- [10] W D. Huntsman u H J Wristers, J.Amer Chem.Soc. 89,342(1967),
- [11] F. Sondheimer u D.A Ben-Efraim, J.Amer.Chem.Soc. 85,52(1963),