

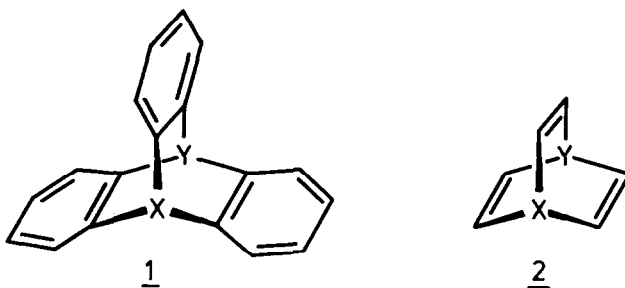
BENZO- UND DIBENZO-PHOSPHABARRELENE

Gottfried Märkl und Karl Heinz Heier
 Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 17 October 1974; received in UK for publication 31 October 1974)

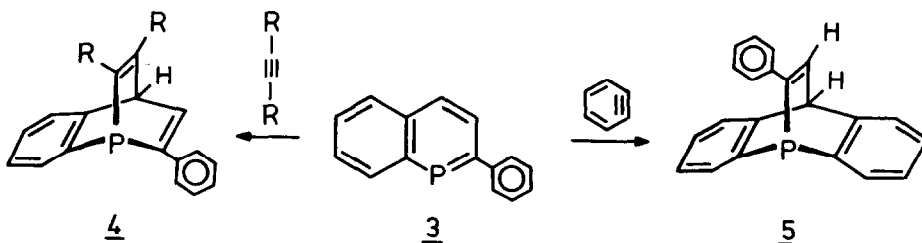
Triptycene können direkt durch Arincycloaddition in 9.10-Stellung des Anthracensystems dargestellt werden ¹⁾.

Im Gegensatz hierzu sind die Heterotriptycene 1 mit Elementen der 5. Hauptgruppe in 9.10-Stellung, wie z.B. Aza- ²⁾, Phospha- ³⁾, Arsa- ⁴⁾, Aza-phospha- ⁵⁾, Diphospha- ⁶⁾ und Diarsatriptycen ⁷⁾ nur durch intramolekulare Cyclisierungsreaktionen zugänglich.



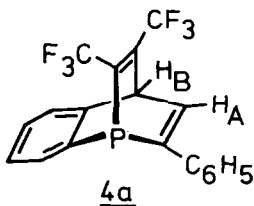
Während Acridine - ebenso wie Chinolin und Pyridin - nicht zu 1.4-Cycloadditionen in 9.10-Stellung befähigt sind, sollten Phospha- ⁸⁾ und Arsaanthracene ⁹⁾ im Hinblick auf die glatt verlaufenden Diels-Alder-Reaktionen der Phospha- ¹⁰⁾ und Arsabenzole ^{11,12)} zu den Heterobarrelenen 2 zwar zur 1.4-Cycloaddition befähigt sein, doch sind diese Systeme offensichtlich unter den Bedingungen der Arinbildung nicht mehr beständig ¹³⁾.

Wir berichten über die glatt verlaufenden 1.4-Cycloadditionen von Arinen und Alkinen an 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin ¹⁴⁾ 3 zu den Benzo- und Dibenzophosphabarrelenen 4 bzw. 5:



Die Phospha- und Arsabenzole reagieren unter sehr viel mildereren Reaktionsbedingungen als die Benzolkohlenwasserstoffe (200-250°C) mit hochreaktiven Dienophilen wie Hexafluorbutin und Dicyano-acetylen (100°C). Überraschend reagiert 2.4.6-Triphenylphosphabenzol bei längeren Reaktionszeiten aber auch mit Cyclooctin, 2.3.6-Triphenylarsabenzol mit Acetylendicarbonsäureester, während in der Dienophil-Reaktivitätsskala sehr viel aktivere Reaktionspartner wie Maleinsäureanhydrid, Tetracyanäthylen und 4-Phenyl-1.2.4-triazol-3.5-dion¹⁵⁾ keine Cycloadditionen eingehen^{10,11)}. Diese Beobachtungen, wie die Ergebnisse am 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin, lassen an einer synchronen $4\pi_s + 2\pi_s$ -Diels-Alder-Cycloaddition als dem gültigen Reaktionsmechanismus Zweifel aufkommen.

2-Phenyl-1-phosphanaphthalin 3 reagiert bei 100°C in Methylcyclohexan (Bombenrohr) glatt mit Hexafluorbutin zum Benzobarrelen 4a.



4a, Ausb. 93%; farblose Prismen, Schmp. 76-77°C;

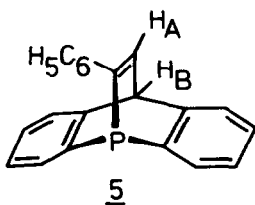
UV-Spektrum (Äthanol): 304 nm, Sch (ϵ 3.300); 272 nm (7.300); 231, Sch (23.400);

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=C}$ 1635 cm^{-1} ; ν_{CF_3} 1260, 1175, 1120 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl-H + H_A : 2.07-2.97 τ (M), 10 H; H_B : 4.44 τ (D), $^2J_{H_A H_B}$ = 7.5 Hz;

Massenspektrum: M^+ 384 (rel.Int. 100%); $[M-CF_3]^+$ 315 (42%); $[M-C_6H_6]^+$ 306 (9%); $[C_6H_5C\equiv CH]^+$ 102 (17%);

Benz-in (aus o-Fluorphenyl-MgBr in THF) reagiert mit 3 zum Dibenzophosphabarrelen 5.



5, Ausb. 17% farblose Nadeln; Schmp. 164-165°C;

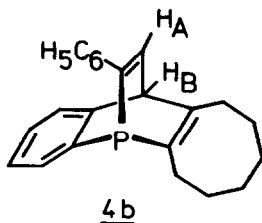
UV-Spektrum (Äthanol): 292 nm, Sch (6.800); 280 nm (8.600); 221 nm, Sch (49.200);

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl-H + H_A : 2.04-2.99 τ (M), 14H; H_B : 4.52 τ (D), $^2J_{H_A H_B}$ = 7.0 Hz;

Massenspektrum: M^+ 298 (100%); $[M-PH_2]^+$ 265 (14%); $[M-C_6H_6]^+$ 220 (60%); $[M-C_6H_5C\equiv CH]^+$ 196 (28%);

Da nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse¹⁶⁾ im Phosphanaphthalin 3 die abgebildete Grenzstruktur erhöhtes Gewicht besitzt, wird verständlich, daß 3 erhöhten Diencharakter im "Phosphorinteil" besitzt. "Diels-Alder"-Reaktionen sind auch mit Cyclooctin zu 4b (48 Stdn. in siedendem Benzol) und selbst mit Tolan (das auch unter verschärften Bedingungen - 200°C im Bombenrohr, siedendes Tetralin - nicht mit 2,4,6-Triphenylphosphabenzol reagiert) zu 4c (120 Stdn. in siedendem Brombenzol) möglich:



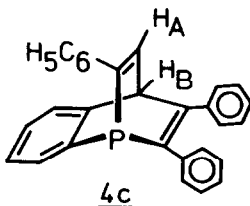
4b, Ausb. 80%; Schmp. 107-108°C;

UV-Spektrum (Äthanol): 290 nm (4.900); 254 nm, Sch (11.000);
234 nm, Sch (21.300);

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=C}$ 1610 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl-H + H_A : 2.21-3.13 τ (M) 10 H; H_A : 5.09 τ (D);
 $^2J_{H_A H_B} = 7\text{Hz}$; $\alpha\text{-CH}_2$: 7.26-7.83 τ (M); 4H; $\beta, \gamma\text{-CH}_2$: 8.32-9.18 τ (M), 8H;

Massenspektrum: M^+ 330 (100%); $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ 228 (8%); $[\text{M-C}_8\text{H}_{12}]^+$ 222 (23%);



4c, Ausb. 73%, farblose Prismen, Schmp. 148-150°C;

UV-Spektrum (Äthanol): 302 nm, Sch (8.800); 272 nm, Sch
(16.800); 230 nm (45.800);

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl-H + H_A : 2.19-3.28 τ (M), 20 H; H_A : 4.65 τ (D),
 $^2J_{H_A H_B} = 7\text{Hz}$;

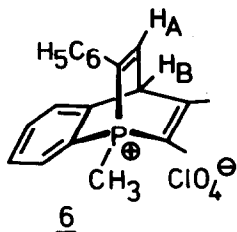
Massenspektrum: M^+ 400 (100%); $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CP}]^+$ 280 (13%); $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]^+$ 222 (29%);

Die erwähnten, z.T. gegenüber den Alkinen sehr viel reaktiveren olefinischen Dienophile waren auch mit 3 nicht zur Umsetzung zu bringen.

Es bedarf weiterer Untersuchungen, ob Cycloaddukte dieser Dienophile unter den zur Reaktion erforderlichen Bedingungen möglicherweise bereits der Retro-Diels-Alder-Reaktion unterliegen.

Die ^{31}P -Kernresonanz von 4a, $\delta = +68$ ppm (gegen H_3PO_4 als ext. Standart) bestätigt nach dem von I.R. Parks ¹⁷⁾ abgeleiteten Zusammenhang zwischen ^{31}P -chemical shift und Molekülgeometrie auch für die Benzophosphabarrele eine den Aza-phospha- und Diphosphatriptycenen ($\delta = +80$ ppm bzw. +43 ppm) vergleichbare Molekülgeometrie mit hohem s-Gehalt des P-lone-pairs.

Die Reaktivität des Brückenkopf-phosphin-phosphors wird überdies durch benachbarte Substituenten stark beeinflusst. Während bis-trifluormethylsubstituierte Barrelene des Phosphanaphthalins (4a) und der Phosphabenzole (2) sowie Hexakis-trifluormethyl-diphosphabarrelen ¹⁸⁾ weder alkylierbar noch oxidierbar sind, reagieren z.B. 4b und 4c glatt mit Methyljodid in siedendem Benzol (Rkt.zeit 36 Stdn.) zu den Methylphosphoniumsalzen 6b bzw. 6c.



6b (Perchlorat), Ausb. 60%, Schmp. 182-183°C;

UV-Spektrum (Äthanol): 295 nm, Sch (2.100); 254 nm (7.200);
216 (30.300);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl-H + H_A : 2.15-3.19 τ (M), 10 H; H_B : 4.17 τ
(D), $^2\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B} = 7.0$ Hz; $\alpha\text{-CH}_2$: 7.01-7.74 τ (M), 7H; $\beta,\gamma\text{-CH}_2$:
8.17-9.18 τ (M), 8H;

6c (Perchlorat): Ausb. 80%, Schmp. 261-263°C;

UV-Spektrum (Äthanol): 310 nm, Sch (ϵ 6.100); 267 nm (17.100), 220 nm (45.000);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl-H + H_A : 1.81-3.15 τ (M), 20 H; H_B : 3.68 τ (D) $^2\text{J}_{\text{H}_A\text{H}_B}$: 8.0 Hz; CH_3 : 7.34 τ (D),
 $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.0$ Hz;

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wittig und R. Ludwig, *Angew.Chem.*68,40(1956); G. Wittig, H. Härle, E. Knauss und K. Niethammer, *Chem.Ber.*93,951(1960); L. Friedman und F.M. Logullo, *J.Org. Chem.* 34,3089(1969).
- [2] G. Wittig und G. Steinhoff, *Liebigs Ann.Chem.*676,21(1964).
- [3] C. Jongmsma, J.P. de Kleijn und F. Bickelhaupt, V. International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Danzig (1974).
- [4] H. Vermeer, P.C.J. Kevenaar und F. Bickelhaupt, *Liebigs Ann.Chem.*763,155(1972).
- [5] D. Hellwinkel und W. Schenk, *Angew.Chem.*81,1049(1969).
- [6] K.G. Weinberg und E.B. Whipple, *J.Amer.chem.Soc.*93,1801(1971).
- [7] N.P. McClelland und J.B. Whitworth, *J.chem.Soc. (London)* 1927,2753.
- [8] P. de Koe und F. Bickelhaupt, *Angew.Chem.*79,533(1967); P. de Koe und F. Bickelhaupt, *Angew.Chem.*80,912(1968).
- [9] P. Jutzi und K. Deuchert, *Angew.Chem.*81,1051(1969); H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Angew.Chem.*81,1052(1969); H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Letters* 1970,3255.
- [10] G. Märkl und F. Lieb, *Angew.Chem.*80,702(1968); G. Märkl, F. Lieb und C. Martin, *Tetrahedron Letters* 1971,1249.
- [11] G. Märkl, J. Advena und H. Hauptmann, *Tetrahedron Letters* 1972,3961.
- [12] A.J. Ashe, III, und M.D. Gordon, *J.Amer.chem.Soc.*94,7596(1972).
- [13] C. Jongmsma, persönliche Mitteilung.
- [14] G. Märkl und K.H. Heier, *Angew.Chem.*84,1067(1972).
- [15] J. Sauer, *Angew.Chem.*78,249(1966).
- [16] J.J. Daly und F. Sanz, *J.C.S., Dalton* 1974, im Druck.
- [17] J.R. Parks, *J.Amer.chem.Soc.*79,757(1957).
- [18] C.G. Krespan, *J.Amer.chem.Soc.*83,3432(1961).
F. Lieb, Dissertation, Würzburg, 1969.