

SUBSTITUTIONEN AM PHOSPHABENZOLRINGSYSTEM
2-PHENYL-1-PHOSPHANAPHTHOESÄUREÄTHYLESTER-4

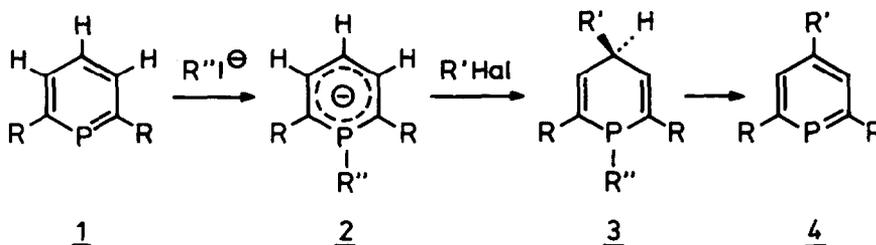
Gottfried Märkl und Karl Heinz Heier
Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 16 October 1974; received in UK for publication 11 November 1974)

In den Phosphorinen und Arseninen liegen nach strukturanalytischen ¹⁾ und spektroskopischen ²⁾ Ergebnissen sowie CNDO/2 ³⁾ und ab initio Rechnungen ⁴⁾ aromatische Bindungsverhältnisse vor.

Eine aromatische Chemie dieser Systeme, z.B. elektrophile oder nucleophile Substitutionen hingegen wurde bislang nicht beobachtet.

Während mit elektrophilen Agentien keine eindeutigen Ergebnisse zu erzielen waren, greifen starke Nucleophile am Phosphor(As) an unter Bildung von 1-R-Phosphabenzolanionen ⁵⁾. Hierauf läßt sich nach einem Additions-Eliminations-Mechanismus in 3 Reaktionsschritten ein Substitutionsprinzip in 2,4- und 6-Stellung der Phosphorine aufbauen:



* Umsetzung der Phosphorine 1 mit Nucleophilen R''Li, R''MgX, deren Reste R'' gute Abgangsgruppen darstellen, z.B. tert. Butyl, Benzyl, zu den 1-R-Phosphabenzolanionen 2 (siehe Fußnote).

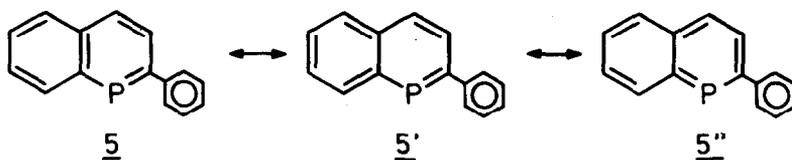
* Substitution von 2 mit Alkyl- bzw. Säurehalogeniden zu 1.4-(oder 1.2)-Dihydrophosphabenzolen 3 ⁵⁾.

* Thermolyse von 3 - unter Abspaltung von R''H - zu den substituierten Phosphabenzolen 4 ⁶⁾:

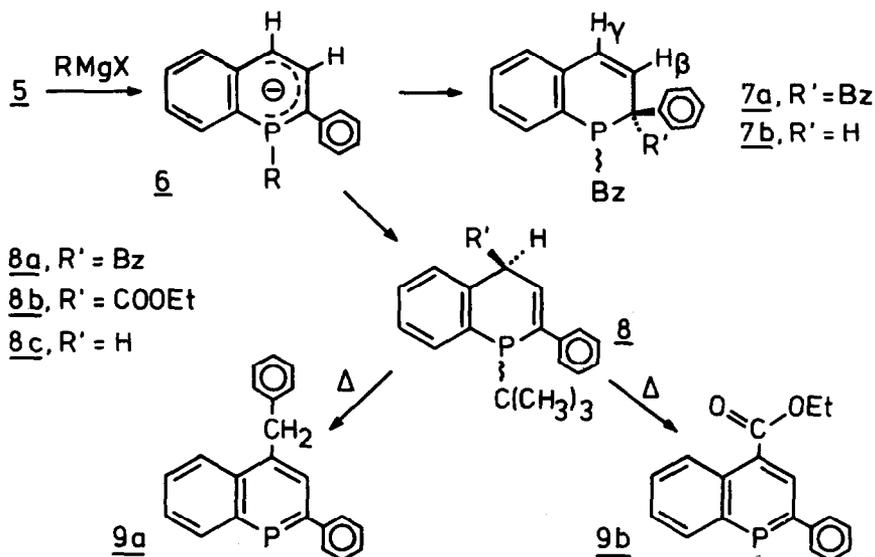
Dieses Syntheseprinzip wurde erstmals am 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin 5 ⁷⁾ realisiert:

Das Phosphanaphthalin 5 reagiert mit Benzyl-MgBr bzw. tert. Butyl-MgCl in Dimethoxyäthan zu den tiefviolettroten Anionen 6. Im Gegensatz zu den 2.4.6-Triarylphosphabenzolen reagiert 5 nur langsam und in Gegenwart eines großen Überschusses Grignardreagens quantitativ zu 6.

Fußnote: Die tert. Butylgruppe erweist sich bislang als beste Abgangsgruppe, 1-tert. Butyl-1.2-dihydro-2.4.6-triphenylphosphabenzol 3, R= R'=C₆H₅, R''= tert. Butyl, Schmp. 94-96°C (Zers.), zerfällt bereits bei 110-120°C unter Bildung von 2.4.6-Triphenylphosphabenzol ⁷⁾.



Nach der Röntgenstrukturanalyse ⁸⁾ besitzen die Grenzstrukturen $\underline{5'}$ und $\underline{5''}$ nur geringes Gewicht; die deutliche Reduzierung der Elektrophilie von $\underline{5}$ wäre so zu deuten, daß sich im Anion $\underline{6}$ die neg. Ladung nur über 4 Atome verteilen kann.



Das 1-Benzyl-anion $\underline{6}$, $\text{R} = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erweist sich als Zwischenstufe für die Phosphorinsubstitution als nicht geeignet, die S_{N} -Reaktion mit Benzylbromid findet überraschend in 2-Stellung statt zu $\underline{7a}$, die Protonierung erfolgt analog zu $\underline{7b}$:

$\underline{7a}$, Ausb. 62%, farblose Kristalle, Schmp. 152-154°C (aus $\text{CHCl}_3/\text{Äthylacetat}/\text{Äthanol}$);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 273 nm (ϵ 8400); 222 nm (64000);

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100 MHz): Aryl-H + B-Teil des AB-Spektrums von $\text{H}_{\text{B}}\text{H}_{\text{Y}}$: 2.13-2.60 τ (M), 20 H; A-Teil von $\text{H}_{\text{B}}\text{H}_{\text{Y}}$: 3.88 τ , 1H, $^2\text{J}_{\text{H}_{\text{B}}\text{H}_{\text{Y}}} = 10,7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}_{\text{B}}} = 2,5$ Hz; die CH_2 -Protonen der Benzylgruppen sind magnetisch nicht äquivalent (siehe Abb.⁸⁾).

Massenspektrum: M^+ 404 (rel.Int.6%); $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 313 (29%); $[\text{M}-2\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 222 (5%);

$\underline{7b}$, Ausb. 53%, farblose Kristalle, Schmp. 83-84°C (aus Äthanol);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 295 nm, sh, (ϵ 5200); 260 nm, sh, (10400); 221 nm (57000);

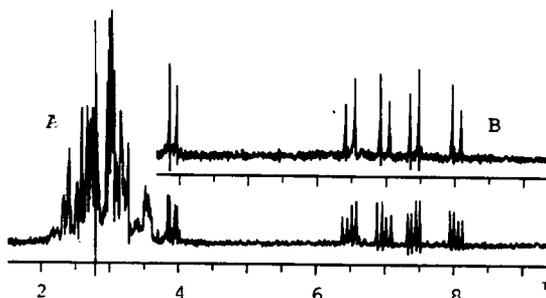
Während 7a nicht thermolysiert werden kann, spaltet 7b bei 260-300°C unter Rückbildung von 5 Toluol ab ⁷⁾.

Abb.

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz)
von 7a (A)

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz)
von 7a,

³¹P-entkoppelt (B)



Das Anion 6, R= tert.-Butyl, reagiert - im Gegensatz zu R= CH₂C₆H₅, z.B. mit Benzylbromid oder mit Chlorkohlensäureäthylester eindeutig in 4-Stellung zu den 1,4-Dihydrophosphanaphthalinen 8a, 8b, die in beiden Fällen als cis-, trans-Isomerengemische ⁹⁾ vorliegen; die Protonierung erfolgt ebenso ausschließlich in 4-Stellung zu 8c.

Modellbetrachtungen lassen vermuten, daß als Ergebnis von Konjugations- und sterischen Effekten sowohl bei der Umsetzung von 6, R= CH₂C₆H₅ wie auch bei 6, R= tert.-Butyl die thermodynamisch stabilen Produkte gebildet werden, die sterisch anspruchsvolle tert.-Butylgruppe verhindert offensichtlich die Substitution in 2-Stellung.

Alkylierungen am Phosphor - wie bei den 1-R-2.4.6-Triphenylphosphabenzolanionen ⁵⁾ - wurden bisher nicht beobachtet.

8a, Ausb. 69%, Schmp. 114-118°C ⁹⁾ (aus Äthanol);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 265 nm (ε 6900); 225 nm (36300);

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃): Aryl-H, H_β: 2,18-3,60τ (M), 15H; H_γ: 5,73τ (M), 1H; Benzyl-H: 6,28-7,30τ (M), 2H; tert.-Butyl: 9,21τ (D), 9,40τ (D), 9H; ³J_{P-H} = 11 Hz ⁹⁾;

Massenspektrum: M⁺ 370 (rel.Int.15%); [M-C₄H₉]⁺ 313 (5%); [M-C₇H₇]⁺ 279 (14%);

[M-C₄H₉-C₇H₇]⁺ 222 (base peak);

8b, Ausb. 45%, farblose Kristalle, Schmp. 87-92°C ⁹⁾ (aus Äthanol);

IR-Spektrum (KBr): ν_{C=O} 1735 cm⁻¹; ν_{C-O-C} 1150 cm⁻¹; ν_{CH₃} 2860-2970 cm⁻¹;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 244 nm (ε 16200);

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃): Aryl-H: 2,23-3,02τ (M), 9H; H_β: 3,40τ (M), 1H; H_γ: 5,19τ (M), 1H; OCH₂CH₃: 5,87τ (2Q), 2H, ³J_{HH} = 7Hz; O-CH₂CH₃: 8,83τ (2T), ³J_{HH} = 7 Hz, tert.-Butyl: 9,24τ (2D), ³J_{PH} = 12Hz ⁹⁾;

Massenspektrum: M⁺ 352 (rel.Int.24%); [M-C₄H₈]⁺ 296 (43%); [M-C₄H₈-C₂H₄]⁺ 268 (13%);

[M-C₄H₈-COOC₂H₅]⁺ 223 (100%);

Die alkalische Verseifung von 8b verläuft völlig überraschend unter quantitativer Decarboxylierung zum 1,4-Dihydrophosphanaphthalin 8c, wahrscheinlich ist die Bildung der energetisch begünstigten Zwischenstufe des 1-tert.-Butyl-phosphanaphthalinians 6 die treibende Kraft für die C-C-Spaltung.

8c, Ausb. 64%, farblose Nadeln, Schmp. 112-113°C (aus Äthanol);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} 275 nm, sh, (4900); 241 nm (14900);

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃): Aryl-H: 2,26-2,96τ(M), 9H; H_B: 3,32τ(M), 1H; CH₂: 6,24τ(M), 2H; tert.-Butyl: 9,19(D), 9H, ³J_{PH} = 11Hz;

Massenspektrum: M⁺ 280 (rel.Int.33%); [M-C₄H₈]⁺ 224 (64%); [M-C₄H₉]⁺; 223 (15%); [M-C₄H₁₀]⁺ 222 (5%);

Die Thermolyse von 8c gelingt bereits bei 200-210°C, 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin 5 wird in 76% Ausb. zurückerhalten.

Die bei 230-250°C erfolgende Zersetzung von 8a liefert in 48-proz. Ausb.

2-Phenyl-4-benzyl-1-phosphanaphthalin 9a, die Phosphorinsubstitution nach dem Additions-Eliminierungsprinzip wurde damit erstmals realisiert.

9a, hellgelbe, luftstabile Prismen, Fp. 86-87°C (aus Äthanol);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} 336 nm (ε 8100); 273 (35200);

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃): Aryl-H, H_B: 1,43-3,03τ(M), 15H; Benzyl-H: 5,49τ(D), 2H, ⁵J_{PH} = 2Hz;

Massenspektrum: M⁺ 312 (rel.Int.52%); [M-PH]⁺ 280 (5%); [M-C₆H₆-H]⁺ 233 (20%); [M-C₇H₇]⁺ 221 (25%);

Nach diesem Synthesepinzip gelingt auch die erstmalige Darstellung eines Phosphorins mit funktioneller Gruppe im Molekül. Durch Thermolyse von 8b bei 200-250°C entsteht der Phosphanaphthoesäureester 9b, orangegelbes Öl, Reinigung durch Kugelrohrdestillation (Kp_{O,1} 120-140°C, geringe Verunreinigungen lassen sich nicht abtrennen).

IR-Spektrum (kap.Schicht): $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1220 cm⁻¹;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} 368, 267 nm;

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃): Aryl-H: 1,44-3,13τ(M), 9H; H_B: 1,53τ(D), 1H, ³J_{P-H} = 6Hz²⁾; -O-CH₂CH₂: 5,52τ(Q), ³J_{HH} = 7Hz; O-CH₂CH₃: 8,60τ(T), ³J_{HH} = 7Hz;

³¹P-NMR-Spektrum (CHCl₃, H₃PO₄ als ext. Standard): δ = -221 ppm, M;

Diese gegenüber 2-Phenylphosphanaphthalin (δ = -197 ppm) nochmalige Verschiebung zu tiefem Feld ist auf den -M-Effekt der Carbonestergruppe zurückzuführen.

Massenspektrum: M⁺ 294 (rel.Int.11%); [M-C₂H₄]⁺ 266 (4%); [M-C₂H₅]⁺ 265 (2%);

[M-OC₂H₅]⁺ 249 (4%); [M-CO₂-C₂H₄]⁺ 222 (base peak); [M-COOC₂H₅]⁺ 221 (61%);

Literaturverzeichnis

- 1) J.C.J. Bart und J.J. Daly, *Angew.Chem.* **80**,843(1968); F. Sanz und J.J. Daly, *ibid* **84**, 679 (1972). 2) G. Märkl, *ibid* **78**,907(1966); G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *ibid* **79**,59,475,947 (1967); K. Dimroth et al, *ibid.* **79**,58,725(1967); F. Lieb, Dissertation, Würzburg (1969).
- 3) H. Oehling und A. Schweig, *Tetrahedron Letters* **1970**,4941; H.L. Hase, A. Schweig, H. Hahn und J. Radloff, *Tetrahedron* **29**,475(1973). 4) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A.J. Ashe III, D.T. Clark, U.T. Cogley, D. Kilcast und J. Scanlan, *J.Amer.chem.Soc.* **95**,928(1973).
- 5) G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3611. 6) G. Märkl und A. Merz, *ibid* **1971**, 1215. 7) G. Märkl und K.H. Heier, *Angew.Chem.* **84**,1067(1972). 8) J.J. Daly und F. Sanz, *J.C.S. Dalton*, **1974**, im Druck. 9) Es liegen Diastereomere vor, bedingt durch den pyramidalen, nicht invertierenden Phosphin-Phosphor; vgl. L. Horner und A. Winkler, *Tetrahedron Letters* **1964**,461.