

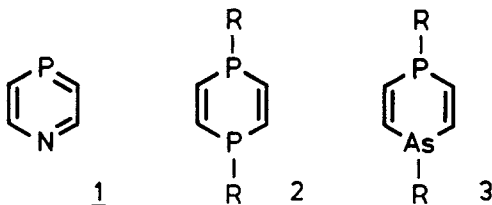
1.4-DIPHOSPHA-, 1-PHOSPHA-4-ARSA-DIHYDROBENZOLE

G. Märkl, D. Matthes, A. Donaubaueer und H. Baier
 Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 7 July 1975; received in UK for publication 24 July 1975)

Phosphabenzole (Phosphorine) sind seit 1966 [1] bekannt; von den sich hiervon ableitenden Heteroaromaten mit einem weiteren Heteroatom der 5. Gruppe (N,P,As) im Ring ist bislang nur ein System, das 1-Aza-4-phosphabenzol 1 [2] zugänglich.

Wir berichten über eine einfache Synthese von 1.4-Dihydro-1.4-diphospha- bzw. 1-phospha-4-arsa-benzolen 2, 3 - potentielle Vorstufen der 1.4-Diphospha- und 1-Phospha-4-arsabenzole - durch Cycloaddition von primären Phosphinen und Arsinen an Bis-alkinylphosphine 4.

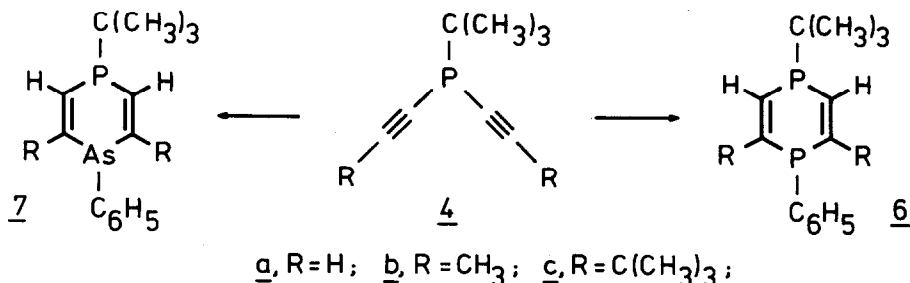


Basenkatalysierte bzw. radikalische Additionen von primären Phosphinen und Arsinen an C=C-Doppel- und C≡C-Dreifachbindungen wurden von uns zur Synthese zahlreicher P- und As-Heterocyclen eingesetzt. Butadiene-1.2 reagieren zu Phospholen [3] bzw. Arsolen [4], Hexadiene-1.5 zu Dihydrophosphinen und -arsepinen [5], Pentadien-1.4-one-3 zu Phosphorinanonen-4 [6].

Als Vorstufen zur Cycloaddition zu 2 und 3 wurden nach W. Voskuil und J.F. Arens [7] aus t-Butylphosphindichlorid [8] und Alkinyl-Grignard-Reagentien [9] die bis-alkinylsubstituierten Phosphine 4 dargestellt:

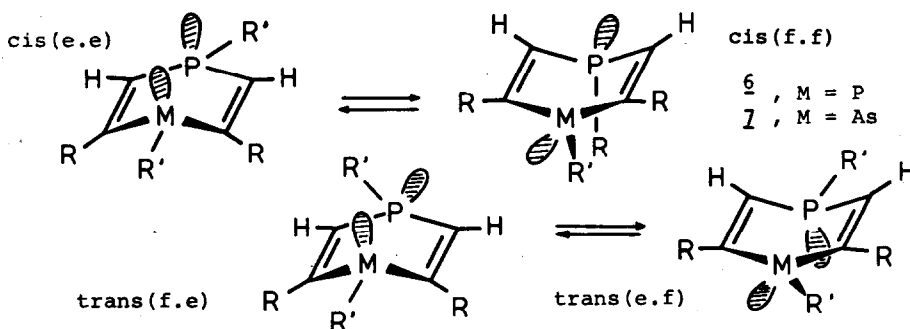
4a, R=H [7], Sdp. 45-46°C/14 Torr, Ausb.53%; IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\equiv\text{CH}$, 3280; C≡C, 2040; ¹H-NMR-Spektrum; -C(CH₃)₃: 1.20 ppm (d), ³J_{PH} 16 Hz; $\equiv\text{CH}$, 2.90 ppm (d), ³J_{PH} 1 Hz; Oxid 5a, Schmp. 169-170°C;
4b, R=CH₃, Sdp. 45-46°C/0.1 Torr, Schmp. 30-31°C, Ausb.75%; IR: C≡C, 2200, 2080; ¹H-NMR-Spektrum; -CH₃: 2.15 ppm (d), ⁴J_{PH} 4Hz; Oxid 5b, Schmp. 119-120°C;
4c, R=t-Butyl, Sdp. 47-48°C/0.01 Torr, Schmp. 65-66°C, Ausb.76%; IR: C≡C, 2160, 2200; ¹H-NMR-Spektrum; P-C(CH₃)₃: 1.37 ppm (d), ³J_{PH} 19Hz; -C(CH₃)₃: 1.40 ppm (s); Oxid 5c, Schmp. 120-121°C;

Die Bis-alkinyl-phosphine 4 (R=H, CH₃) reagieren mit Phenylphosphin und Phenylarsin sowohl basenkatalysiert (LiNH₂ in flüssigem NH₃, Methode A [10] wie radikalisch (siedendes Benzol in Gegenwart von Azoisobuttersäuredinitril, Methode B) zu 6 bzw. 7, das tert.butyläthynyl-substituierte Phosphin 4c hingegen ist - wohl aus sterischen Gründen - zu Cycloadditionen nicht befähigt.



Bis-äthynyl-tert.butyl-phosphin (4a) reagiert mit Phenylphosphin nach Methode A wie B zum 1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol 6a, R=H (Ausb.57% (A); 36% (B)), das als Gemisch zweier Isomerer (trans-6a (83%) und cis-6a (17%)), $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vorliegt.

Ähnlich den von F.G. Mann dargestellten 9.10-Dihydro-9.10-diphospha-anthracenen [11] und 9.10-Dihydro-9.10-diarsaanthracenen [12] liegen infolge der Inversionsstabilität tertiärer Phosphine und Arsine [13] 6 und 7 in cis- und trans-Konfigurationen vor, überdies sind für die cis-Formen - ohne Inversion am pyramidalen Phosphor bzw. Arsen - in Bezug auf R'- (f,f)- und (e,e)-, für die trans-Formen (f,e)- und (e,f)-Konformationen (f=flagpole-Position) möglich [14]. Untersuchungen über Konformerengleichgewichte in den cis/trans-Isomeren stehen noch aus.

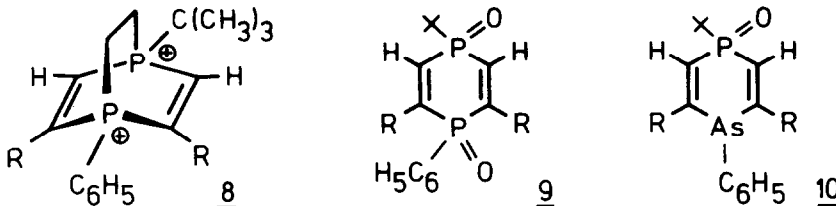


Durch fraktionierende Umkristallisation aus CH_3CN wird trans-6a rein erhalten, die trans-Struktur wird u.a. dadurch erhärtet, daß eine verbrückende Quartär-salzbildung mit 1.2-Dibromäthan zu 8a, R=H, nicht möglich ist.

1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol, trans-6a: Schmp. 56-57°C; MS; M^+ , m/e=248 (rel.Int.80%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 191 (100%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{HCP}]^+$ 147 (18%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$ 83 (40%); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (XL 100); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.26 ppm (d), $^3J_{\text{PH}}$ 12 Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.26-7.72 ppm; Vinyl-H: ABXY-Spektrum, 4 Banden bei 6.19, 6.37, 6.41, 6.61 ppm; ^{31}P -Breitbandentkopplung; Vinyl-H: 6.39 ppm (s mit Feinstruktur);

Das Diphosphin trans-6a wird durch Luftsauerstoff zum Dioxid trans-9a, R=H, oxidiert;

trans-Dioxid 9a: Schmp. 259-261°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.33 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 16Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$, Vinyl-H: 6.55-8.00 ppm (m); das ABXY-Spektrum der Vinylprotonen wird z.T. von den C_6H_5 -Protonen abgedeckt;



Bis-äthynyl-tert.butyl-phosphin (4a) reagiert mit Phenylarsin analog zu 1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol 7a, $\text{R}=\text{H}$ (Gesamtausbeute 55% (Methode A); 61% (Methode B); Isomerenverhältnis trans-7a (82%), cis-7a (18%); aus CH_3CN wird trans-7a rein erhalten;

1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol, trans-7a: Schmp. 50-51°C; MS; $[\text{M}+2\text{H}]^+ = [\text{M}]^+$, $m/e=294$ (rel.Int. 28%); $[\text{M}'-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 237 (100%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2]^+$ 204 (15%); $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2^+$ 153 (55%); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (XL 100); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.20 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 13Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 6.95-7.60 ppm (m); Vinyl-H: ABX-Spektrum, ab-Teilspektrum 1: 6.8 ppm (s); ab-Teilspektrum 2:4 Linien bei 6.23, 6.43, 6.46, 6.66 ppm, J_{AB} 12Hz;

Die Luftoxidation des Gemisches 7a liefert zwei isomere Monoxide 10a, $\text{R}=\text{H}$, von denen sich das zu trans-7a gehörige Oxid trans-10a durch fraktionierende Umkristallisation aus CH_3CN rein darstellen läßt.

trans-Monoxid 10a: Schmp. 128-130°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.30 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 15Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.40 (s); Vinyl-H: ABX-Spektrum, ab-Teilspektrum 1: 8.01, 7.78, 7.01, 6.90 ppm, J_{ab} 15Hz; ab-Teilspektrum 2: 7.48, 7.25, 6.88, 6.65 ppm, J_{ab} 15Hz;

Die Cycloaddition von Phenylphosphin bzw. Phenylarsin an Bis-propinyl-tert.butylphosphin (4b) in NH_3 / LiNH_2 verläuft analog 4a zu den Gemischen cis-6b (55%), trans-6b (45%), Gesamtausb. 44% und cis-7b (60%), trans-7b (40%), Gesamtausb. 98%. Durch die fraktionierende Umkristallisation aus CH_3CN gelingt die Isolierung reiner Isomere.

1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol, cis-6b: Schmp. 90-92°C; MS; M^+ , $m/e=276$ (rel.Int. 33%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 220 (50%); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.26 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 12Hz; $-\text{CH}_3$: 1.73 ppm (d mit Feinstruktur), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 9Hz; $^4\text{J}_{\text{PH}}$ 3Hz; $\text{J}_{\text{H/CH}_3}$ 1Hz; Vinyl-H: 6.13 ppm (2d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 28Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 14Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.3-7.8 ppm (m);

cis-Dioxid 9b: Schmp. 292-294°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3), $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.25 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 16Hz; $-\text{CH}_3$: 2.02 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz; Vinyl-H: 6.75 ppm (2d); $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 34Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz;

Das Diphosphin cis-6b reagiert mit 1.2-Dibromäthan in siedendem n-Propanol glatt und praktisch quantitativ zum bicyclischen Quartärsalz 8b, Schmp. 211-213°C;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.42 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 17Hz; 1.60 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 17Hz (magnetische Nichtäquivalenz!); $-\text{CH}_3$: 2.14 ppm (d) $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$: 3.4-4.2 ppm (m); Vinyl-H: 7.3 ppm (2d) $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 21Hz; $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 13Hz;

Die Bildung von **8b** untermauert die cis-Struktur von **6b**, Schmp. 90-92°C; das trans-1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol **6b** konnte nicht rein isoliert werden, doch gelingt die Reindarstellung des trans-Dioxids **9b** durch präparative Dünnschichtchromatographie.

trans-**6b**, ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); -C(CH₃)₃: 1.0 ppm (d), ³J_{PH} 12Hz; -CH₃: 1.73 ppm (d mit Feinstruktur); Vinyl-H: 6.25 ppm (2d), ²J_{PH} 38 Hz; ³J_{PH} 15Hz;

trans-Dioxid **9b**: Schmp. 268-269°C; ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); -C(CH₃)₃: 1.25 ppm (d), ³J_{PH} 15Hz; -CH₃: 2.07 ppm (d), ³J_{PH} 11Hz, Vinyl-H: 6.75 ppm (2d), ²J_{PH} 34Hz, ³J_{PH} 11Hz;

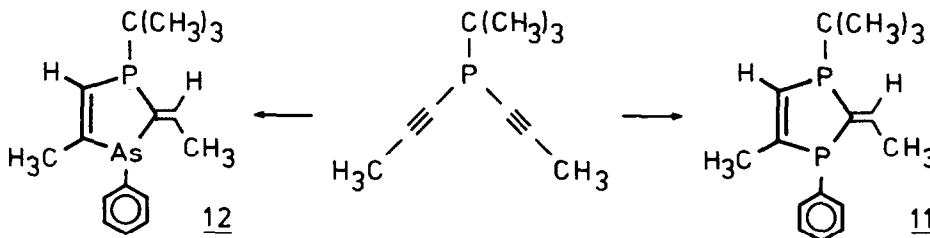
1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol, cis-**7b**: Schmp. 60-63°C; MS; M⁺, m/e=320 (rel.Int.8%); [M-C₄H₈]⁺ 280 (100%); [M-C₄H₉] 279 (56%); ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); -C(CH₃)₃: 1.25 ppm (d); ³J_{PH} 12Hz; -CH₃: 1.9 ppm (s mit Feinstruktur), ³J_{PH} 3Hz; ⁴J_{H/CH₃} 1Hz; Vinyl-H: 6.23 ppm (d), ²J_{PH} 28Hz;

Das reine cis-**7b** invertiert bei 150°C bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes, in dem 62% cis-**7b** und 38% trans-**7b** vorliegen; für diese cis/trans-Umwandlung ist wahrscheinlich die Inversion am Phosphin-P verantwortlich.

cis-Oxid **10b**: Schmp. 202-204°C; ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); -C(CH₃)₃: 1.28 ppm (d), ³J_{PH} 15Hz; -CH₃: 2.03 ppm (s); Vinyl-H: 6.5 ppm (d), ²J_{PH} 15Hz;

1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol, trans-**7b**; nicht rein isoliert, ¹H-NMR-Spektrum; -C(CH₃)₃: 1.14 ppm (d), ³J_{PH} 11Hz; -CH₃: 2.03 ppm (s mit Feinstruktur); Vinyl-H: 6.21 ppm (d), ²J_{PH} 38Hz;

Die radikalische Cycloaddition (Methode B) von Phenylphosphin bzw. Phenylarsin an **4b** verläuft abweichend von der basenkatalysierten Umsetzung. Neben **6** bzw. **7** als Ergebnis einer 1.5-Cycloaddition an **4b** bilden sich durch 1.4-Cycloaddition 2-Methylen-1.3-diphospha- bzw. 1-phospha-3-arsa-cyclopentene **11** bzw. **12**.



Diese Cycloaddukte konnten bislang aus den 5- und 6-Ring-Gemischen noch nicht rein isoliert werden, doch ist ihr Nachweis ¹H-NMR-spektroskopisch (100 MHz, ³¹P-Breitbandentkopplung) eindeutig.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, Angew.Chem.78,907(1966); [2] G.Märkl u. D.Matthes, Angew.Chem.81,1069(1972); [3] G.Märkl u. R.Potthast, ibid.79,58(1967); [4] G.Märkl u. H.Hauptmann, Tetrahedron Lett.1968, 3257; [5] G.Märkl u. G.Dannhardt, ibid.1973,1455; [6] R.P.Welcher u. N.E.Day, J.org.Chem.27,1824 (1962); G.Märkl u. H.Olbrich, Angew.Chem.78,598(1966); [7] Dissertation W.Voskuil, Universität Utrecht 1963; W.Voskuil u. J.F.Arens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 81,993(1962); [8] W.Voskuil u. J.F.Arens, ibid.82,302(1963); [9] H.Taniguchi, J.M.Mathey u. S.J.Miller, Tetrahedron 22,867(1966); [10] M.Schoufs, J.Meijer, P.Vermeer u. L.Brandtsma, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 93,241(1974); [11] M.Davis u. F.G.Mann, J.chem.Soc.(C)1964,3770; [12] J.Chatt u. F.G.Mann, J.chem.Soc.1940,1184; [13] L.Horner u.a., Tetrahedron Lett.1961,161; [14] K.Mislow, A.Zimmermann u. J.T.Mellillo, J.Am.Chem.Soc.85,594(1963); [15] siehe auch J.P.Lampin u. F.Mathey, J.Organomet.Chem.71,239(1974).