

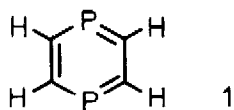
1,4-DIHYDRO-1-PHOSPHA-4-STANNABENZOL UND DESSEN Sn/P UND Sn/As-AUSTAUSCHREAKTIONEN

Gottfried Märkl und Dieter Matthes
 Institut für Chemie der Universität Regensburg

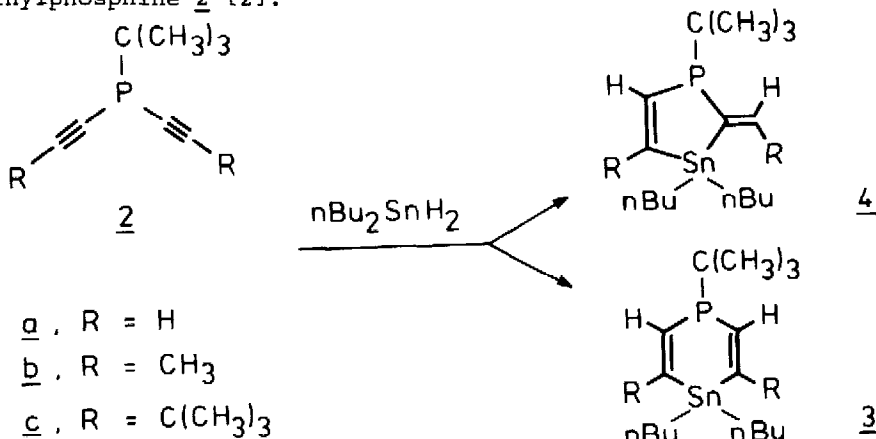
(Received in Germany 28 May 1976; received in UK for publication 15 June 1976)

Die durch Hydrostannierung von Pentadienen-1.4 erhältlichen 1.4-Dihydrostannabenzole erlauben über Sn/P bzw. Sn/As-Austauschreaktionen die Synthese zahlreicher Phospha- und Arsabenzole [1].

Im Rahmen unserer Bemühungen um das 1.4-Diphospha-benzolringsystem 1



untersuchten wir die Cycloadditionen von Di-*n*-butyl-zinndihydrid an *t*-Butyl-bis-alkinylphosphine 2 [2].



Bei der radikalischen Cycloaddition von $n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ (Radikalstarter AIBN) an Alkinylphosphine 2 (R=CH₃, C(CH₃)₃) entstehen - in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Cycloadditionen von Phenylphosphin und Phenylarsin [3] sowie den Additionen von $n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ an entsprechend subst. Pentadiene-1.4 [4] - Gemische von 1.4-Dihydro-1-phospha-4-stannabenzolen 3 und 5-Ring-Cycloaddukten, den 2-Methylen-1-phospha-3-stanna-cyclopenten-4-en 4.

Bis-propinyl-tert.butyl-phosphin 2b, R=CH₃ reagiert mit nBu₂SnH₂ in siedendem Cyclohexan unter Reinststickstoff in Gegenwart kat. Mengen AIBN in 70-75 Proz. Ausbeute zu einem Gemisch von 3b und 4b (Sdp, 130°C/10⁻³ Torr, Kugelrohrdestillation), das sich nach der Analyse des ¹H-NMR-Spektrums (60 MHz, 100 MHz) aus etwa 26% 3b und 74% 4b zusammensetzt.

Massenspektrum: M⁺ [C₁₈H₃₅P¹²⁰Sn], m/e= 402 (rel.Int.19%); [M-nBu]⁺, 345 (25%); [M-2nBu]⁺, 288, base peak;

Die basenkatalysierte Cycloaddition in flüssigem NH₃/LiNH₂ führt zwar zu einer geringeren Gesamtausbeute (3b,4b 33%), jedoch erhöht sich der Anteil der 6-Ring-Cycloaddition zu 3b im Gemisch auf etwa 56%.

Bis-tert.butyläthynyl-tert.butylphosphin, 2c, R=(CH₃)₃C- bildet unter analogen Bedingungen in 48-50-proz. Ausbeute das Gemisch aus etwa 22% 3c und 78% 4c (Sdp. 135-140°C/10⁻³ Torr, Kugelrohrdestillation).

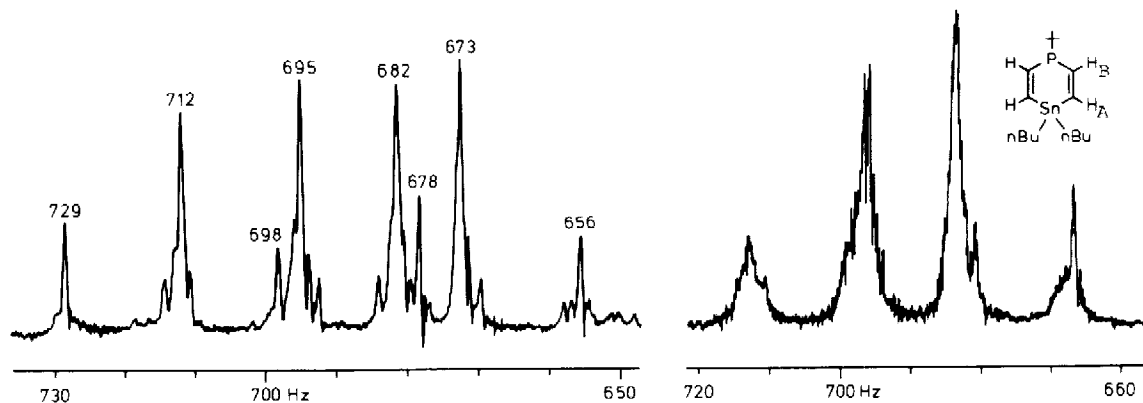
Massenspektrum: M⁺ [C₂₄H₄₇P¹²⁰Sn], m/e=486 (3%); [M-nBu]⁺, 429 (8%); [M-2nBu]⁺, 372, base peak;

Im Gegensatz hierzu entsteht bei der radikalischen wie bei der basenkatalysierten (NH₃f₁/LiNH₂) Cycloaddition von nBu₂SnH₂ an 2a, R=H ausschließlich 1-tert. Butyl-4,4-di-n-butyl-1,4-dihydro-1-phospha-4-stannabenzol 3a; Ausb. 74-78% bzw. 27%; Sdp. 120-125°C/6·10⁻⁴ Torr;

Massenspektrum: M⁺ [C₁₂H₃₁P¹²⁰Sn]⁺, m/e=374 (8%); [M-nBu]⁺, 317 base peak; [M-2nBu]⁺, 260 (89%);

IR-Spektrum: ν_{=CH} 3010-3030 cm⁻¹; ν_{C=C} 1590 cm⁻¹;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) (siehe Abb.): -C(CH₃)₃: δ= 1.24 ppm (d) ³J_{PH}= 12 Hz; n-Bu: 0.7-1.7 ppm (m); Vinyl-H, ABX-Spektrum, 1. ab-Teilspektrum: Z= 703 Hz, f₁ - f₃= 34 Hz, J_{AB}= 17 Hz; 2. ab-Teilspektrum: Z= 677 Hz, f₁ - f₃= 26 Hz; J_{AX}= 21.1; J_{BX}= 30.8 Hz;



Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum 3a (CDCl₃); 100 MHz;
Vinyl-Protonen, ABX-Spektrum

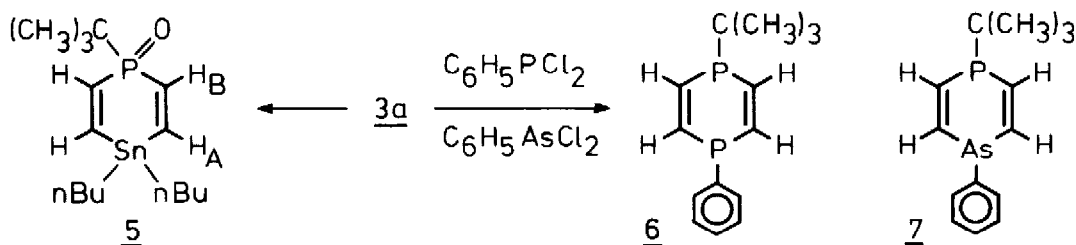
100 MHz;
³¹P-Breitbandentkopplung
Vinylprotonen, AB-Spektrum

Das im Vinylbereich durch die ¹¹⁷Sn-Kopplungen zusätzlich komplizierte ABX-Spektrum der Ringprotonen vereinfacht sich in der ³¹P-Breitbandentkopplung zu einem AB-Spektrum (t-Butyl:

δ= 1.24 ppm (s); Vinyl-H; AB-Spektrum: Z= 668 Hz; J_{AB}= 17 Hz; f₁ - f₃= 29 Hz; δ_B=6.75 ppm; δ_A= 7.00 ppm) mit den zu erwartenden Sn-Satelliten.

Das 1,4-Dihydro-1-phospha-4-stannabenzol 3a kann durch 3-proz. H_2O_2 in Aceton bei 25°C zum Phosphinoxid 5a oxidiert werden (Sdp. $180^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, Schmp. $34-38^\circ\text{C}$, Ausb. 52%).

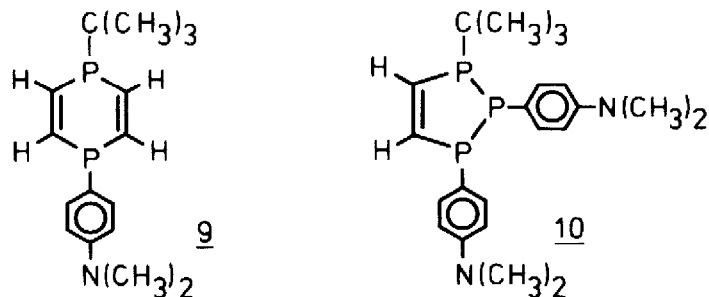
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (XL 100, ^{31}P -Breitbandentkopplung) t-Butyl: $\delta = 1.18$ ppm (s); Vinyl-H, AB-Spektrum: $Z = 712$ Hz, $J_{\text{AB}} = 17$ Hz, $f_1 - f_3 = 45$ Hz, $\delta_{\text{B}} = 6.91$ ppm; $\delta_{\text{A}} = 7.32$ ppm;



Die Sn/P bzw. Sn/As-Austauschreaktionen von 3a verlaufen z.T. unerwartet.

Die Umsetzung von 3a mit Phenyldichlorphosphin bzw. Phenyldichlorarsin in THF (25°C , Rkt.zeit 20 Stdn.) liefert nach destillativer Aufarbeitung (Kugelrohrdestille, 10^{-3} Torr) die cis/trans-Gemische von 6 (Schmp. $53-57^\circ\text{C}$, Ausb. 15%) bzw. 7 (Schmp. $47-52^\circ\text{C}$, Ausb. 20%), aus denen die trans-Isomeren durch fraktionierende Umkristallisation aus CH_3CN rein erhalten werden [3].

Bei der Umsetzung von 3a mit p-Dimethylaminophenyldichlorphosphin [5] in THF (25°C , Rkt.zeit 8 Stdn.) kristallisiert - nach dem Abziehen des Solvens - aus Benzol ein farbloser Komplex 8 (Schmp. $158-162^\circ\text{C}$, Ausb. 25%), der bei der fraktionierenden Destillation bei $4 \cdot 10^{-5}$ Torr neben $\text{nBu}_2\text{SnCl}_2$ (Siedebereich $75-80^\circ\text{C}$) und dem erwarteten 1-tert. Butyl-4-[p-dimethylaminophenyl]-1,4-dihydro-1,4-diphospha-benzol 9 (Siedebereich $140-160^\circ\text{C}$) eine weitere Verbindung 10 (Siedebereich $170-190^\circ\text{C}$) liefert, bei der es sich wahrscheinlich um das 1-tert. Butyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1,2,3-triphosphol handelt.



9, das erhaltene Rohprodukt ist noch deutlich mit 10 verunreinigt, Reinigung durch Umkristallisation aus Äthylacetat, Schmp. $98-101^\circ\text{C}$;

Massenspektrum: M^+ [$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NP}_2$], $m/e = 291$ (rel.Int. 88%); $[\text{M}-\text{nBu}]^+$, 234, base peak; $[\text{M}-\text{nBu}-\text{NMe}_2]^+$ 190 (35%); $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^+$, 171 (73%);

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: $\delta=1.2$ ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}=12$ Hz; $-\text{NMe}_2$: 2.95 ppm (s); Phenyl-H: AB-Spektrum, $\text{J}_{\text{AB}}=10$ Hz; $\text{Z}=428$ Hz, $f_1-f_3=47$ Hz; $\delta_{\text{A}}=6.75$ ppm; $\delta_{\text{B}}=7.51$ ppm; Vinyl-H: ABXY-Spektrum, 4 Banden bei $\delta=6.0$; 6.35; 6.40 und 6.80 ppm.

Ein Vergleich mit bekannten 1.4-Dihydro-1.4-diphoshabenzolen [3] läßt annehmen, daß in 9 das trans-Isomere vorliegt.

10, Schmp. $164-165^\circ\text{C}$ (aus Äthylacetat);

Massenspektrum: M^+ [$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{P}_3$], $m/e=416$ (93%); $[\text{M}-n\text{Bu}]^+$, 359, basepeak; $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^+$, 297(71%); $[\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^+$, 177 (69%);

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: $\delta=1.07$ ppm (d), $\text{J}_{\text{PH}}=13$ Hz; $-\text{NMe}_2$: 2.85 ppm (s); die zu erwartenden Spektren für Phenyl-H (AB) und Vinyl-H (ABXY) werden als 2 komplexe Multipletts bei $\delta=6.36-6.70$ und bei 7.15-7.55 ppm beobachtet.

Die Struktur des Komplexes 8 ist noch ungeklärt. Die Elementaranalyse weist auf eine Zusammensetzung aus 1.5 Mol $n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$, 1 Mol 9 und 1 Mol 10. Im **Massenspektrum** werden die Molekülionen der drei Komponenten und ausschließlich deren Fragmente beobachtet.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ bestätigt die Bruttozusammensetzung von 8, es stellt aber nicht die Summation der isolierten Produkte dar, bemerkenswert ist, daß jeweils nur 1 Signal für tert. Butyl, $\delta=1.5$ ppm (d), $\text{J}_{\text{PH}}=17$ Hz und für $-\text{NMe}_2$, $\delta=3.07$ ppm (s) beobachtet wird.

Die Umsetzung von 3a mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ führt zu einem - nach den analytischen und spektroskopischen Daten - analogen Komplex, Schmp. $157-163^\circ\text{C}$ (aus Benzol), die Reindarstellung des 10 entsprechenden Triphosphans ist bislang aber nicht gelungen.

Die bereits bei Raumtemperatur verlaufenden Austauschreaktionen des 1.4-Dihydro-1-phospha-4-stannabenzols mit Arylphosphinhalogeniden stehen im Gegensatz zur Chemie des kürzlich von H. Nöth [6] beschriebenen 1.4-Dihydro-1-diäthylamino-4.4-di-n-butyl-1-bora-4-stannabenzols, bei dem Sn-Austauschreaktionen mit Phosphorhalogeniden nicht gelingen. Möglicherweise erleichtern mesomere oder transanuläre Effekte des Phosphin-Phosphors in 3a gegenüber dem Borheterocyclus als Elektromangelverbindung die Austauschreaktionen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.J. Ashe III, J.Amer.chem.Soc. 93,3293 (1971); G. Märkl u. F. Kneidl, Angew.Chem. 85,990(1973); G. Märkl u. H. Kellerer, Tetrahedron Letters 1976,665; daselbst weitere Literatur;
- [2] G. Märkl u. D. Matthes, Angew.Chem. 81,1069(1972); Tetrahedron Letters 1974,4381;4385;
- [3] G. Märkl, D. Matthes, A. Donaubauer u. H. Baier, Tetrahedron Letters 1975,3171;
- [4] Dissertation F. Kneidl, Universität Regensburg 1975; A.J. Ashe III, Woon-Tung Chan u. E. Perozzi, Tetrahedron Letters, 1975,1083;
- [5] H. Goetz u. D. Brobst, Liebigs Ann.Chem. 715,1(1968); G. Schiemenz, Chem.Ber. 98,65(1965).
- [6] B. Wrackmeyer u. H. Nöth, Z.Naturforsch. 29b,564(1974); H.O. Berger u. H. Nöth, ibid. 30b,641(1975);