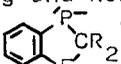
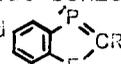


1.3-BENZODIPHOSPHOLE,
1.2-BIS-DIMETHYLAMINOALKYLIDENPHOSPHINO-BENZEN ¹⁾

K. Issleib*, E. Leissring und H. Meyer

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg(DDR),4020 Halle/S., Weinbergweg 16

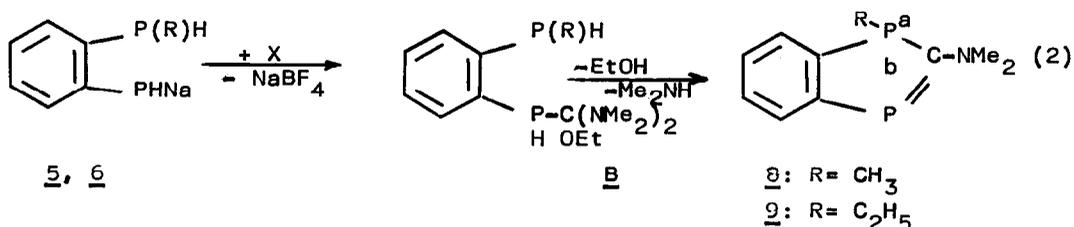
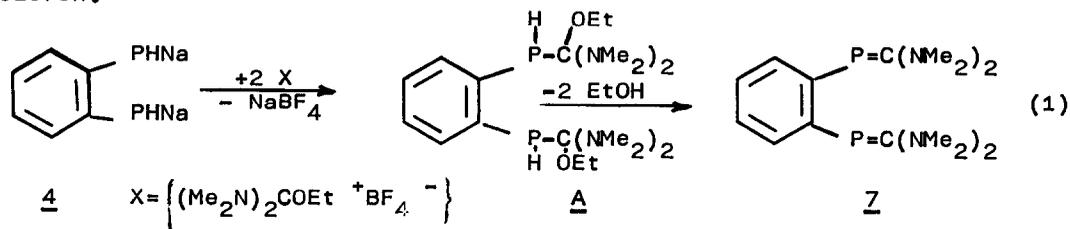
ABSTRACT: The alkali phosphides of 1.2-bis-phosphinobenzene, and 1-alkyl-derivatives react with $(Me_2N)_2COEt^+BF_4^-$ to give the title compounds with dicoordinated phosphorus. The structure is proved by their nmr spectra.

Im Zusammenhang der Arbeiten über Bildung und Reaktivität benzokondensierter Phosphor-Element-Heterocyclen des Typs  ²⁾ und  ³⁾ mit E=NH, O, S wurden auch Untersuchungen zur

Synthese entsprechender Derivate mit E= PR bzw. PH durchgeführt, wobei das u.W. bisher nicht bekannte 1.2-Bis-diphosphinobenzen (1) eine günstige Ausgangskomponente darstellt. 1 läßt sich durch Photoreaktion von 1.2-Chloriodbenzenen mit Natriumdiethylphosphit in fl. Ammoniak und anschließende Reduktion des entsprechenden Bis-phosphonesters ⁴⁾ (³¹P= 15,42 ppm) mit LiAlH₄ gewinnen. 1 repräsentiert eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die einen Sdp._{3,5} von 71-73 °C besitzt, eine chemische Verschiebung ³¹P von -125,1 ppm aufweist und analoge Reaktionen aromatischer prim. Phosphine eingeht. So reagiert 1 gleich ArPH₂ mit Amidacetalen ⁵⁾ im Sinne einer Kondensation zu P-Derivaten mit sp²-hybridisiertem Phosphor. Da in 1 zwei Reaktionszentren vorliegen, sind die resultierenden Produkte komplexer Natur, die noch nicht eindeutig zu trennen waren. Die hier zu erwartenden Verbindungen lassen sich aber exakt isolieren, wenn man das aus 1 bzw. 1-Alkylphosphino-2-phosphino-benzen (2,3) und Natrium in Tetrahydrofuran (THF) erhältliche Dinatrium- (4) bzw. Mononatriumphosphid (5,6) mit O-Alkyl-carbenium-fluoroboraten $>COR^+BF_4^-$ ⁶⁾, zunächst am günstigsten dem Bis-dimethylamino-ethoxy-carbenium-fluoroborat, umsetzt.

Für den Reaktionsverlauf nach Gl. (1) bzw. Gl.(2) sind die zunächst nach NaBF₄-Abscheidung gebildeten aber nicht faßbaren Intermediärprodukte A und B sicher analoger Art, wie sie auch zwischen ArPH₂ und Amidacetalen ⁵⁾, in diesem Fall Tetramethylharnstoff-diethylacetal, zu diskutieren sind. Im weiteren Verlauf der Umsetzung erfolgt Eliminierung von Ethanol und für 8 und 9 zusätzlich von Dimethylamin, die auch eindeutig zu identifizieren waren. Daß die Umsetzung nach Gl.(1) nicht vollständig in Richtung 7 verläuft, ist an der Bildung von 9 zu erkennen, was eine teilweise Ethylierung von 4 durch

die Ausgangskomponenten zu interpretieren ist. Während 7 nach Aufarbeiten des Reaktionsansatzes sofort fest anfällt, lassen sich 8 und 9 durch Vakuumdestillation primär als Flüssigkeiten isolieren, die allmählich kristallisieren.



Die Existenz von 7-9 als gelbe, relativ luftbeständige Verbindungen, die sich in Benzen, THF, Ether, Alkohol oder CHCl_3 lösen, ist anhand korrekter Elementaranalysen, Massenspektren und NMR-Daten zweifelsfrei belegt (vergl. Tabelle 1).

Tabelle 1 Schmp. bzw. Sdp., MS- und NMR-Daten von 7-9

Nr.	Schmp. (Sdp.) °C	Mol.-Gew.	M ⁺ (m/e)	31P	P=C	13C		P-C=	=P C ₆ H ₄
						NCH ₃			
<u>7</u>	158-165 ab 130 Z.	338,4	338	+ 31,1 -C ₆ H ₆ /32	+196,4 (64,6)** -THF/45	+40,3 (20,4)	-	-	C-P=**
<u>8</u>	(135-137) 0,3 Torr	209,2	209	a+ 2,4 b+ 103,5 (26,9)* -THF/ 27	+208,9 (25,7 P ^a C) (56,2 P ^b C) ^T -THF/ 32	+44,8 11,2	PCH ₃ +13,8 (3,2) (20,8)	C-P ^a 144,3 (T; 8,0) C-P ^b 154,4 (D; 33,7)	
<u>9</u>	(138-140) 0,3 Torr	223,2	223	a+ 19,9 b+114,8 (24,4)* -C ₆ D ₆ /27	+205,0 (26,9 P ^a C) (56,2 P ^b C) -THF/ 32	+44,9 12,2	PC ₂ H ₅ CH ₂ : 21,0 (19,5) CH ₃ :7,9 (0)	C-P ^a 141,7 (T; 7,3) C-P ^b 155,8 (D; 31,7)	

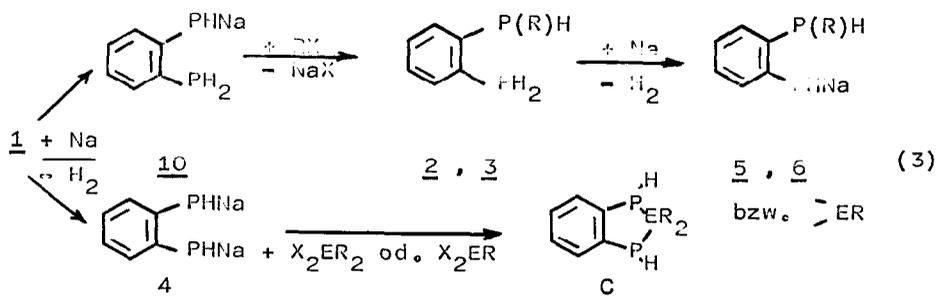
Chem. Verschiebung in ppm positiv Tieffeld von TMS (13 C) bzw. 85 proz.

H₃PO₄ ext. (31 P), Kopplungskonstanten JPC bzw. JPP^{**} in () in Hz. und - Lösungsmittel/Aufnahmetemperatur in °C, **C-P=X-Teile ABX-Spektren nicht eindeutig analysierbar.

Die auffallende Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals in 7 unterstreicht den starken Einfluß der Me_2N -Gruppe, wie dies auch im $\text{Ar-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ⁵⁾ zu beobachten war. Erwartungsgemäß zeigen die ^{31}P -NMR-Signale von 8 und 9 einmal die chemische Verschiebung des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl 2 und zum anderen die der tertiären Phosphine, wobei letztere jedoch tieffeldverschoben ist.

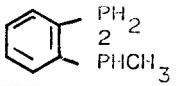
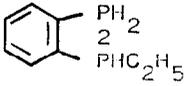
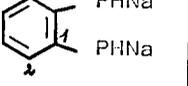
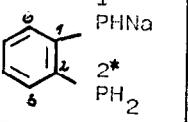
Die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}=\text{P}^b$ -Fragmente in 8 und 9 zeigen die für polarisierten sp^2 -Kohlenstoff typische und auch an ähnlichen Verbindungen ^{5,7)} gefundene Tieffeldverschiebung, verbunden mit der ebenfalls signifikanten großen Kopplungskonstante $J_{\text{P}=\text{C}} = 56\text{--}65$ Hz. Die Lokalisierung der P-C -Doppelbindung ist deutlich, wenn im Vergleich die Kopplungskonstante $J_{\text{P}-\text{C}} = 25,7\text{--}26,9$ Hz des trivalenten Phosphors betrachtet wird. Die Ausbildung von Hybridorbitalen sehr unterschiedlicher s-Charaktere " sp^3 " (P^a), " sp^2 " (P^b) kommt in den entsprechenden Kopplungskonstanten J_{PC} mit den substituierten C-Atomen des Phenylkerns zum Ausdruck ⁸⁾ $J_{\text{P}^a\text{-C}(\text{Ph})} = 7,3$ Hz, $J_{\text{P}^b\text{-C}(\text{Ph})} = 31,7$. Dabei sind die im Vergleich zu $\text{P}(\text{Ph})_3 - J_{\text{PC}} = -12,3$ Hz - bzw. 1,3-Benzazaphosphol - $J_{\text{P}-\text{C}(\text{Ph})} = 42,4$ Hz - ⁹⁾ kleineren Werte mit Bindungswinkelstauungen innerhalb des fünfgliedrigen Rings vereinbar ⁸⁾. Eine durch Konjugation mit dem Stickstoff hervorgerufene Behinderung der freien Drehbarkeit um die C-N-Bindung konnte bei der Meßtemperatur wie schon in ⁵⁾ nicht beobachtet werden, die Dimethylaminogruppe weist nur eine chemische Verschiebung auf mit nahezu gleichgroßen Kopplungskonstanten $^3J_{\text{P}^a(\text{P}^b)\text{-C-N}(\text{CH}_3)}$.

1 enthält gleich ArPH_2 relativ aciden Wasserstoff, was eine leichte Mono- und Di-metallierung erlaubt. Das auf diesem Wege z.B. unter Einsatz von Natrium in THF bei Wasserstoffentwicklung gebildete Natriumphosphid 4 und 10 reagieren mit Alkylhalogeniden oder dihalogenfunktionellen Verbindungen der Elemente der 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems unter Knüpfung einer P-C - bzw. P-E -Bindung. Während für die vorliegende Arbeit nur die Synthese von 1-Methylphosphino-(2) sowie 1-Ethylphosphino-2-phosphino-benzen(3) aus 10 und Methyljodid bzw. Ethylbromid interessierte, sollen Umsetzungen von 4 mit X_2ER_2 oder X_2ER ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{Sb}..$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) unter Bildung der entsprechenden Heterocyclen des Typs C an anderer Stelle beschrieben werden ¹⁰⁾. Metallierungsreaktionen und Folgeumsetzungen veranschaulicht Schema (3).



Die gegenüber der PHR-Gruppierung acideren Eigenschaften von PH_2 in 2 und 3 läßt die Metallierung an dieser Stelle des Moleküls zu 5 und 6 eintreten. 2 und 3 repräsentieren farblose stark luftempfindliche Öle, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen und einen Sdp.₅ von 92-95°C für 2 sowie 5/102-105°C für 3 besitzen. Ihre Struktur ist elementaranalytisch und durch die verschiedenen ^{31}P -NMR-Signale, wie sie für prim. und sec. Phosphinphosphor typisch sind, belegt (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2 NMR-Daten von 4, 5, 6 und 10 in ppm, Kopplungskonst. in Hz

<u>5</u>		^{31}P	$\delta^1 = -126,4$ $\delta^2 = -75,0$	$^1J_{\text{PH}} = 207$ $^3J_{\text{PP}} = 70$	
<u>6</u>			$\delta^1 = -125,8$ $\delta^2 = -49,5$	$^1J_{\text{PH}} = 199$ $^1J_{\text{PP}} = 65$	in C_6D_6 bei 32°C
<u>4</u>			$\delta = -112,1$ in THF/-40°C	^{13}C	$\text{C}^1 = 152,8$ $\text{C}^2 = 129,1$ $\text{C}^3 = 117,1$
<u>10</u>			$\delta^{1*} = -100,4$ in THF/-40°C $\delta^{2*} = 132,0$		$\text{C}^1 = 170,0$ $\text{C}^4 = 116,2$ $\text{C}^2 = 124,3$ $\text{C}^5 = 126,6$ $\text{C}^3 = 134,5$ $\text{C}^6 = 131,3$

Die Angaben über die ^{31}P - und ^{13}C -Daten von 4 sowie 10 haben nur orientierenden Charakter und dienen, auch in Gegenwart von Kryptanten, dem Ziel des Studiums der Alkaliphosphidanionen. Einzelheiten hierzu werden an anderer Stelle mitgeteilt ¹⁰⁾ .

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Issleib, Vortrag zur " ICPC'81 " in Du rham, USA .
- 2) K. Issleib, Phosphorus and Sulfur 2, 219 (1976) .
- 3) K. Issleib und R. Vollmer, Tetrahedron Letters 1980, 3483 .
- 4) R.R. Bard, J.F. Bunnett und R.P. Traber, J. Org. Chem. 44, 4918 (1979).
- 5) H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer, Tetrahedron Letters 1980, 1141 .
- 6) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961) .
- 7) K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organomet. Chem. 160, 47 (1981).
- 8) A. Zschunke und H. Meyer, Phosphorus and Sulfur 9, 117 (1980) .
- 9) K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Letters 1978, 441 .
- 10) Publikation in Vorbereitung.

(Received in Germany 6 August 1981)