

9-PHOSPHA-BICYCLO[6.1.0] NONA-2,4,6-TRIENE

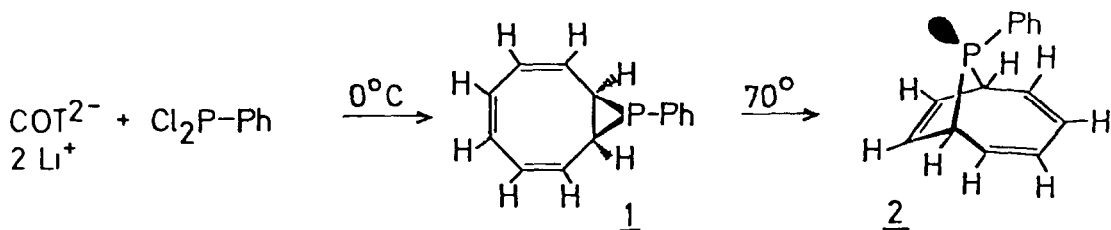
9-PHOSPHA-BICYCLO[4.2.1] NONA-2,4,7-TRIENE

G. Markl und B. Alig

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

The synthesis of the title compounds with substituents R= Alkyl, Cl, H by reaction of  $\text{COT}^{2-}$  with  $\text{RCl}_2\text{P}$  at  $-70^\circ\text{C}$  is described.

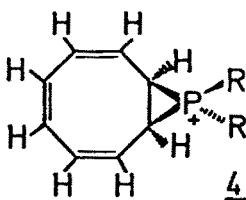
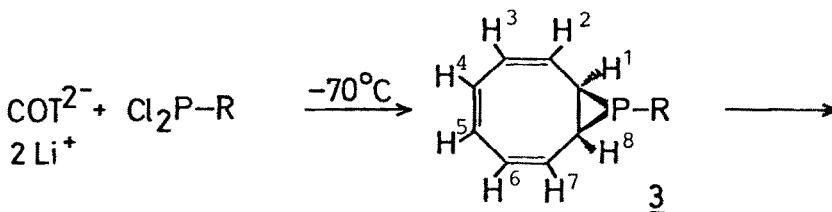
Schon 1966 hatte T. J. Katz <sup>1)</sup> die Umsetzung des Cyclooctatetraendianions ( $\text{COT}^{2-}$ ) mit Dichlorphenylphosphan zum 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo[6.1.0] nona-2,4,6-trien 1 beschrieben und gezeigt, daß 1 bei  $70^\circ\text{C}$  in einer 1,5 s-Verschiebung zum 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien 2 umlagert.



Diese interessante Synthese 9-gliedriger Phosphorheterocyclen blieb auf die Umsetzung mit Aryldichlorphosphanen beschränkt, da mit Alkyldichlorphosphanen durch Halogen/Metall-Austauschreaktionen nicht definierbare Reaktionsgemische entstehen. Wir konnten nun zeigen, daß  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  auch mit Alkyldichlorphosphanen, mit N,N-Dialkylaminodichlorphosphanen (Phosphorsaureamidchloride) und mit Alkoxydichlorphosphanen (Phosphorigsaureesterdichloride) zu den 9-R-9-Phospha-bicyclo[6.1.0] nona-2,4,6-trienen 3 abreagiert, wenn man die Umsetzung in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  vornimmt, hierbei ist es unerheblich, ob man die Dilithiumverbindung zum Dichlorphosphan gibt oder umgekehrt.

Die 9-Alkyl-9-phospha-bicyclo[6.1.0]nonatriene 3a, 3b, 3c sind olige Flüssigkeiten, nur 3b und 3c lassen sich unverändert destillieren, 3a muß chromatographisch gereinigt werden. Die 90 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind höherer Ordnung und konnten bislang nicht einwandfrei analysiert werden, sie bestätigen aber die Struktur von 3. Im Gegen-

satz zu den literaturbekannten Phosphiranen <sup>2)</sup>, die nicht zu den entsprechenden 3-Ring-Phosphoniumsalzen alkyliert werden können, bilden die bicyclischen Phosphirane 3 bei der Umsetzung mit Trialkyloxoniumsalzen Phosphoniumsalze 4, deren Struktur aber noch nicht endgültig gesichert ist:



- a, R = CH<sub>2</sub>Ph; b, R = CMe<sub>3</sub>;  
c, R = Me; d, R = NMe<sub>2</sub>;  
e, R = O-Bu;

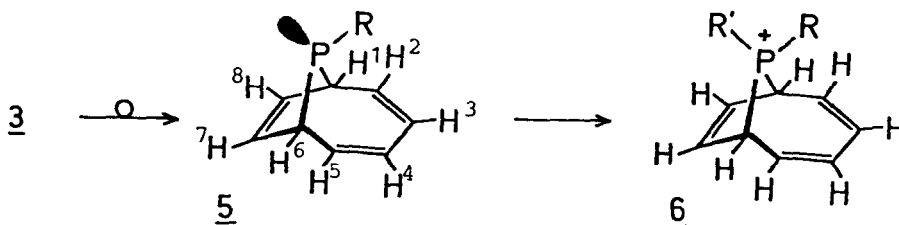
3a, R = CH<sub>2</sub>Ph, Ausb. 55 %, MS. M<sup>+</sup>, m/e = 226 (52 %), [M - C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 135 (100 %), <sup>1</sup>H-NMR H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup> 2.13 (d), J<sub>PH</sub> = 3.34 Hz, P-CH<sub>2</sub>- 2.51 (d), J<sub>PH</sub> = 5.80 Hz, Ring-H (H<sup>2</sup>-H<sup>7</sup>) 5.78 - 6.35 (m), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.19 (m); 4a, R' = Me Schmp. 155-157 °C.

3b, R = CMe<sub>3</sub>, Ausb. 45 %, Sdp. 110 - 120 °C/10<sup>-2</sup> Torr, MS. M<sup>+</sup>, m/e = 192 (22 %), [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 136 (63 %), [M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 135 (55 %), <sup>1</sup>H-NMR: C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 0.99 (d), J<sub>PH</sub> = 11.96 Hz, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup> 2.20 (d), J<sub>PH</sub> = 4.00 Hz, Ring-H. 5.83 - 6.35 (m); 4b, R' = Et. Schmp. 304 °C; R' = Me: Schmp. 282 - 286 °C.

3c, R = Me, Ausb. 26 %, Sdp. 40-55 °C/10<sup>-2</sup> Torr, MS: M<sup>+</sup>, m/e = 150 (46 %); [M - H]<sup>+</sup>, 149 (100 %), <sup>1</sup>H-NMR, CH<sub>3</sub> 0.81 (d), J<sub>PH</sub> = 5.10 Hz, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup> 2.08 (d), J<sub>PH</sub> = 4.20 Hz; Ring-H. 5.77 - 6.41, 4c, R' = Me. Schmp. 160-162.5 °C

Während 1 glatt und unter milden Bedingungen in 2 umlagert, erfolgt die sigmatrope 1.5s-Verschiebung in die 9-Phospha-bicyclo[4.2.1]nonatriene bei 3a, R = PhCH<sub>2</sub> erst bei der Destillation bei 150-160 °C/10<sup>-2</sup> Torr, während 3b, R = CMe<sub>3</sub> erst bei 110 °C im Bombenrohr in 5b übergeht, die Umlagerung des Methylphosphans 3c in 5c ist bis jetzt überhaupt nicht gelungen.

Diese starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der sigmatropen 1.5s-Verschiebung von den Substituenten am Phosphor ist überraschend, möglicherweise sind räumliche und elektronische Unterschiede am Phosphor in Abhängigkeit von R hierfür verantwortlich.



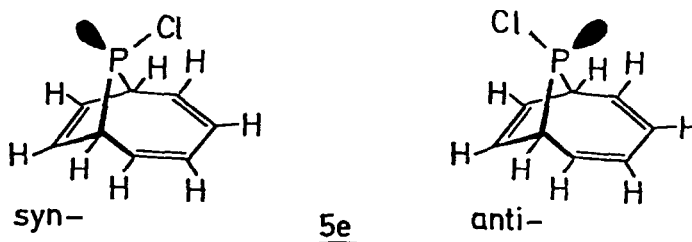
a, R = CH<sub>2</sub>Ph, b, R = CMe<sub>3</sub>; c, R = Me, d, R = NMe<sub>2</sub>.

5a, R = CH<sub>2</sub>Ph, Ausb. 36 %, Sdp 150-160 °C/10<sup>-2</sup> Torr, MS M<sup>+</sup>, m/e = 226 (46 %), [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 135 (71 %), <sup>1</sup>H-NMR, P-CH<sub>2</sub> 2.22 (d), J<sub>PH</sub> = 2.11 Hz, H<sup>1</sup>, H<sup>6</sup> 3.13 (dd), H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup> 5.27-5.44 (m), H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup> 5.91-6.34 (m), 6a, R' = Me Schmp 147-149 °C.

5b, R = CMe<sub>3</sub>, Ausb. 68 %, Sdp. 135-155 °C/10<sup>-2</sup> Torr, MS, M<sup>+</sup>, m/e = 192 (64 %), [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 136 (100 %), 6b, R' = Me, Schmp 142-147 °C (syn- und anti-Isomergemisch).

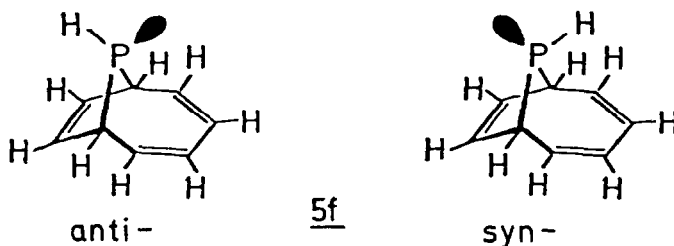
Die physikalischen und spektroskopischen Daten von 6 sind nicht identisch mit denen von 4, so daß eine Umlagerung 3 → 5 bzw. 4 → 6 bei der Quartarsalzbildung ausgeschlossen werden kann.

Das bei der Umsetzung von COT<sup>2-</sup> mit Me<sub>2</sub>N-PCl<sub>2</sub> erwartete Phosphan 3d, R = NMe<sub>2</sub> lagert bereits bei der Darstellung in 5d um; interessanterweise liefert die Aufarbeitung - auch ohne vorherige Behandlung mit Chlorwasserstoff - direkt das 9-Chlor-9-phospha-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien 5e als syn-/anti-Gemisch. Für die Umwandlung 5d → 5e muß überschüssiges Me<sub>2</sub>N-PCl<sub>2</sub> verantwortlich sein, die syn- → anti-Isomerisierung tritt wahrscheinlich bei der Destillation von 5e ein<sup>3)</sup>:



5e, Ausb. 35 %, Sdp 100-120 °C/10<sup>-2</sup> Torr, farbloses Öl, Isomerenvhn. 48/52 (aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für C<sup>1</sup>/C<sup>6</sup>), MS M<sup>+</sup>, m/e = 170 (97 %), [M-Cl]<sup>+</sup>, 135 (100 %), [M-PCl]<sup>+</sup>, 104 (93 %), <sup>13</sup>C-NMR, C<sup>1</sup>, C<sup>6</sup>. δ = 51.69 (d), J<sub>PC</sub> = 30.5 Hz (48 %), δ = 42.46 (d), J<sub>PC</sub> = 35.2 Hz (52 %).

Das Monochlorphosphan 5e liefert bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in 46-50 proz. Ausb. das 9-H-9-Phospha-bicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien 5f, das wiederum als syn-/anti-Isomerengemisch erhalten wird:



5f, farbloses, sehr luftempfindliches Öl, Sdp 90-110 °C (Badtemperatur)/14 Torr. Das syn-/anti-Isomerengemisch 5f gibt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) für das Phosphanproton durch das Auftreten eines Dubletts bei 3 22 ppm (anti,  $J_{\text{PH}} = 193.9$  Hz) und eines zweiten Dubletts bei 2 93 ppm (syn,  $J_{\text{PH}} = 180.8$  Hz) zu erkennen. Im syn-Isomeren ist jedes Signal durch die Kopplung mit  $\text{H}^1, \text{H}^6$  (Diederwinkel  $\text{H-C-P} \sim 20^\circ$ , anti-Isomeres  $\sim 90^\circ$ ) zum Triplett aufgespalten ( $J_{\text{H/H}} = 3$  Hz)

MS (70 eV),  $\text{M}^+$ ,  $m/e = 136$  (100 %),  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 121 (19 %),  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 108 (53 %),  $[\text{M}-\text{PH}_2]^+$ , 103 (22 %)

Das aus dem sekundären Phosphin 5f durch Umsetzung mit Basen zugängliche Phosphidanion und dessen reaktives Verhalten ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Umsetzungen von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  mit  $\text{Et}_2\text{N-AsCl}_2$ , aber auch mit Alkyldichlorarsanen (z. B.  $\text{Me}_3\text{CASCl}_2$ ) führen unmittelbar zu den 9-R-Arsabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen; über diese Ergebnisse wird gesondert berichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Th.J. Katz, C.R. Nicholson, C.A. Reilly, J. Am. Chem. Soc. 88, 3832 (1966); E.W. Turnblom, Th.J. Katz, *ibid.* 95, 4292 (1973).
- 2) siehe z. B. H. Quast, M. Heuschmann, Liebigs Ann. Chem. 1981, 967, 977.
- 3) D. Gagnaire, J.-B. Robert, J. Verrier, R. Wolf, Bull. Soc. Chim. France 1966, 3719.

(Received in Germany 3 August 1982)