

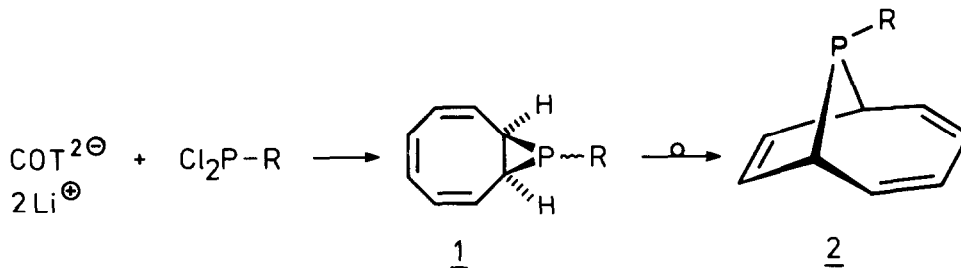
1,8-BIS-[PHOSPHINO]-1,3,5,7-OCTATETRAENE DURCH UMSETZUNG
 VON CYCLOOCTATETRAEN-DILITHIUM MIT R_2P-Cl

G. Märkl,* B. Alig und E. Eckl

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

By reaction of cyclooctatetraene-dilithium with R_2P-Cl the expected 1,3,5-cyclooctatriene-7,8-diphosphanes (6) undergo spontaneously a conrotatory ring-opening reaction to give the title compounds.

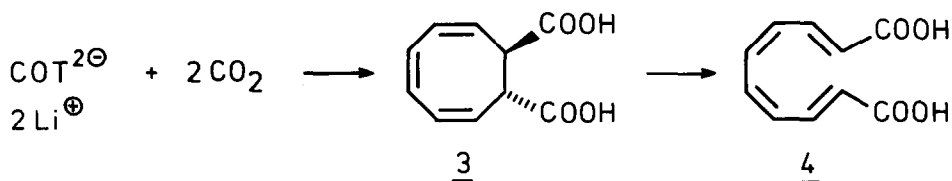
Vor kurzem konnten wir zeigen, daß sich die von T.J. Katz beschriebene Umsetzung von Cyclooctatetraendianion mit Dichlorphenylphosphan ¹⁾ zum 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo[6,1,0]-nona-2,4,6-trien bei tiefer Temperatur (-78 °C) auch auf die Umsetzung von COT^{2-} mit Alkyldichlorphosphanen und Bis[dialkylamino]-phosphanen übertragen läßt ²⁾:



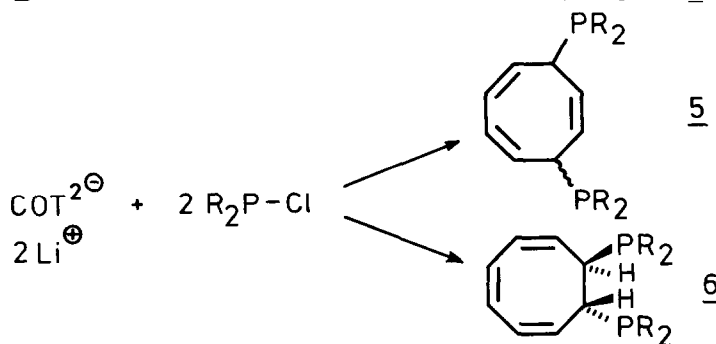
Die Phosphane 1 lagern in Abhängigkeit von den Substituenten R bei etwa -50 ° bis +130 °C in die 9-Phospha-bicyclo[4,2,1]-nona-2,4,7-triene um.

Während das Cyclooctatetraendianion überwiegend zum 1,3,6-Cyclooctatrien protoniert wird ³⁾, konnte Th.S. Cantrell ⁴⁾ - alte Ergebnisse korrigierend ⁵⁾ - zeigen, daß die bei der Carboxylierung von COT^{2-} primär entstehende 1,3,5-Cyclooctatrien-trans-7,8-dicarbonensäure 3 spontan in die trans,cis,cis,trans-1,3,5,7-Octatetraen-1,8-dicarbonensäure 4 umlagert, deren Methylester photochemisch zur all-trans-Form

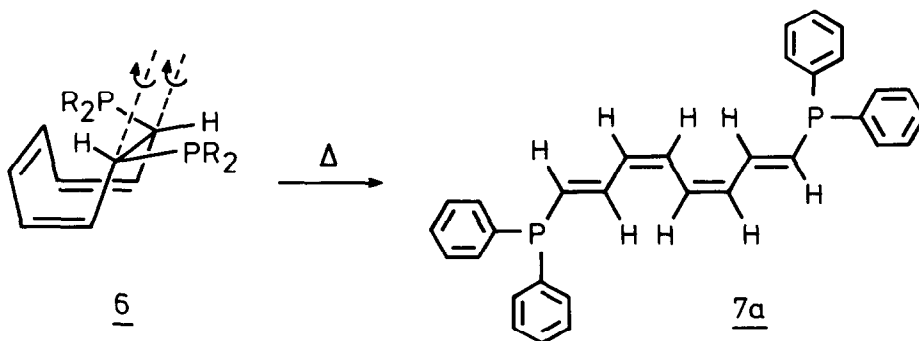
isomerisiert wird:



Wir können nunmehr zeigen, daß bei der Umsetzung von COT^{2-} mit 2 Mol Chlordiphenylphosphan bei -78°C weder das 1,3,6-Cyclooctatrien-5,8-diphosphan 5 noch das 1,3,5-Cyclooctatrien-7,8-diphosphan 6 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) entsteht:



Die analytischen und spektroskopischen Daten des gelben, kristallinen Reaktionsproduktes sprechen eindeutig für eine electrocyclische, konrotatorische Ringöffnung von 6 zu dem 1,8-Bis-[diphenylphosphino]-trans,cis,cis-trans-1,3,5,7-octatetraen 7a (7, $\text{R}=\text{Ph}$):



Die zum Vergleich mitaufgeführten spektroskopischen Daten des trans,cis,cis,trans-1,3,5,7-Octatrien-1,8-dicarbonensäureesters (8)⁴⁾ und des trans,cis,cis,trans-2,4,6,8-Decatetraens (9)⁶⁾ unterstreichen die Richtigkeit der Strukturzuordnung.

7a, Ausb. 42 %, gelbe Kristalle, Schmp. $178-180^\circ\text{C}$ (aus Benzol/Methanol).

UV-Spektrum (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 266\text{ nm } (\epsilon = 8.800); 273 (8.500); 312 (28.300); 326$

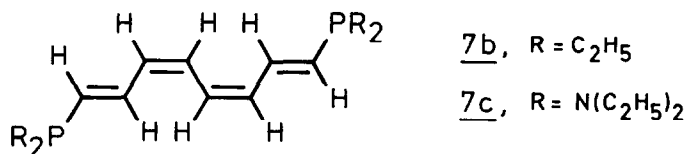
37.700); 341 (31.200); zum Vergleich: 8, $\lambda_{\max} = 338 \text{ nm}$ ($\epsilon = 36.000$); 9, $\lambda_{\max} = 281 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25.120$); 294 (37.150); 308 (30.200).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 250 MHz); Phenyl-H: $\delta = 7.28\text{--}7.71 \text{ ppm}$ (m); H¹: 6.47 (dd), $J_{\text{H}^1/\text{H}^2} = 16.2 \text{ Hz}$; $J_{\text{P}/\text{H}} = 9.81 \text{ Hz}$; H²: 7.00 (2t), $J_{\text{H}^2/\text{H}^3} = 11.2 \text{ Hz}$; $J_{\text{P}/\text{H}} = 11.6 \text{ Hz}$; H³: 6.13–6.21 (m); H⁴: 6.40 (dd), $J_{\text{H}/\text{H}} = 2.18 \text{ Hz}$; 7.45 Hz; zum Vergleich 8; H¹: 5.98 (d), $J_{\text{H}^1/\text{H}^2} = 16 \text{ Hz}$; H²: 7.76 (dd), $J_{\text{H}^2/\text{H}^3} = 11.8 \text{ Hz}$; H³: 6.40 (m); H⁴: 6.88 (dd), $J_{\text{H}/\text{H}} = 9.4 \text{ Hz}$, 2.1 Hz.

MS (70 eV), M⁺, m/e = 474 (rel. Int. 15 %), [M-C₈H₈]⁺, 370 (29 %), [M-PPh₂]⁺, 289 (63 %); [Ph₂PH]⁺, 186 (44 %); [Ph₂P-2H]⁺, 183 (100 %).

Derivate von 7a: Bis-phosphinoxid, Schmp. 237–239 °C; Bis-phosphinsulfid, Schmp. 210 – 214 °C; Bis-[methyl]-phosphoniumsalz, Schmp. 240–241 °C.

Die bei der Umsetzung von COT²⁻ mit Dialkylchlorphosphanen sowie mit Bis-[N,N-dialkylamino]-chlorphosphanen zu erwartenden 1,3,6-Cyclooctatrien-7,8-diphosphane 6 (R= Alkyl, NR'₂) unterliegen ebenfalls spontan der electrocyclischen Ringöffnung zu den 1,8-Bis-[phosphinol]-trans,cis,-cis,trans-1,3,5,7-octatetraenen 7b und 7c:



7b, Ausb. 37 %, gelbe Blättchen, Schmp. 48.5–50.0 °C (aus Methanol).

UV-Spektrum (n-Hexan), $\lambda_{\max} = 329 \text{ nm}$ ($\epsilon = 38.600$).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 250 MHz); CH₂: $\delta = 1.41\text{--}1.59 \text{ ppm}$ (m); CH₃: 1.06 (2t), $J_{\text{H}/\text{H}} = 7.60 \text{ Hz}$; $J_{\text{P}/\text{H}} = 15.0 \text{ Hz}$; H¹: 6.09 (dd), $J_{\text{H}/\text{H}} = 16.2 \text{ Hz}$; $J_{\text{P}/\text{H}} = 5.51 \text{ Hz}$; H²: 7.03 (2t), $J_{\text{H}/\text{H}} = 16.5 \text{ Hz}$; 11.2 Hz, $J_{\text{P}/\text{H}} = 11.0 \text{ Hz}$; H³: 6.07–6.15 (m); H⁴: 6.48 (dd), $J_{\text{H}/\text{H}} = 7.32 \text{ Hz}$, 2.20 Hz.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃); CH₃: $\delta = 9.68 \text{ ppm}$ (d), $J_{\text{P}/\text{C}} = 12.3 \text{ Hz}$; CH₂: 19.4 (d), $J_{\text{P}/\text{C}} = 9.39 \text{ Hz}$; C¹: 131.8 (d), $J_{\text{P}/\text{C}} = 11.5 \text{ Hz}$; C²: 135.7 (d), $J_{\text{P}/\text{C}} = 6.46 \text{ Hz}$; C³: 124.1 (s); C⁴: 136.7 (s).

MS (70 eV); M⁺, m/e = 282 (25 %); [M-C₂H₅]⁺, 253 (100 %); [M-P(C₂H₅)₂]⁺, 193

(82 %), $[193\text{-}^1\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 164 (17 %).

7c, schwach gelbe Nadeln, Schmp. 73-75 °C (aus Petrolether 50-70 °C).

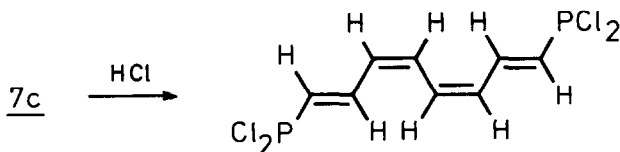
UV-Spektrum (Ethanol), λ_{max} = 352 nm (ϵ = 36.400).

¹H-NMR-Spektrum (C_6D_6); N-CH₂: δ = 3.02 ppm (m), AB-System, J_{AB} = 13.8 Hz; N-CH₂CH₃: 1.01 (t), $J_{\text{H/H}}$ = 7.10 Hz; H¹: 6.16 (dd), $J_{\text{H/H}}$ = 16.3 Hz, $J_{\text{P/H}}$ = 16.4 Hz; H²: 7.18 (im Solvensbereich); H³: 6.17-6.21 (m); H⁴: 6.66 (dd).

¹³C-NMR-Spektrum (C_6D_6); NCH₂CH₃: δ = 15.14 ppm (d), $J_{\text{P/C}}$ = 3.52 Hz; N-CH₂: δ = 43.37 (d), $J_{\text{P/C}}$ = 16.43 Hz; C¹: 133.55 (d), $J_{\text{P/C}}$ = 18.78 Hz; C²: 124.04 (d), $J_{\text{P/C}}$ = 2.35 Hz; C³, C⁴: 131.48 (s); 137.49 (s).

MS (70 eV): M⁺, m/e = 454 (7 %); $[\text{M}-^1\text{H}_5\text{C}_2\text{N}=\text{CHCH}_3]^+$, 383 (7 %); $[\text{M}-^1\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, 382 (5 %); $[\text{P}(\text{NET}_2)_2]^+$, 175 (100 %).

Das 1,8-Bis-[di-(N,N-diethylamin)phosphinol]-1,3,5,7-octatetraen 7c kann durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff in das Tetrachlorid 7d überführt werden, das ein wertvolles Edukt für weitere synthetische Untersuchungen darstellt:



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] G. Märkl, B. Alig, Tetrahedron Lett., 1982, 4915.
- [3] A.C. Cope, F.A. Hochstein, J.Am.Chem.Soc. 72, 2512 (1950).
- [4] Th.S. Cantrell, Tetrahedron Lett. 1968, 5635; J.Am.Chem.Soc. 92, 5480 (1970).
- [5] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Liebigs Ann.Chem. 560, 1 (1948).
- [6] R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, Tetrahedron Lett. 1969, 1461; J.Am.Chem.Soc. 89, 7130 (1967); A. Dahmen, R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1969, 1465.

(Received in Germany 10 February 1983)