

3-PHENYL-3-BENZPHOSPHEPIN

G. Märkl* und W. Burger

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

By KOH/[18]-crown-6 catalyzed addition of phenylphosphane to 1,2-diethynyl-benzene the title compound - which is the first phosphepine-derivative - is formed.

Während Oxepine und 1-R-Azepine seit langem bekannt sind, wurden Vertreter der relativ instabilen Thiepine erst vor kurzem zugänglich ¹⁾, eine Synthese der Phosphepine 1 gelang bis heute nicht:

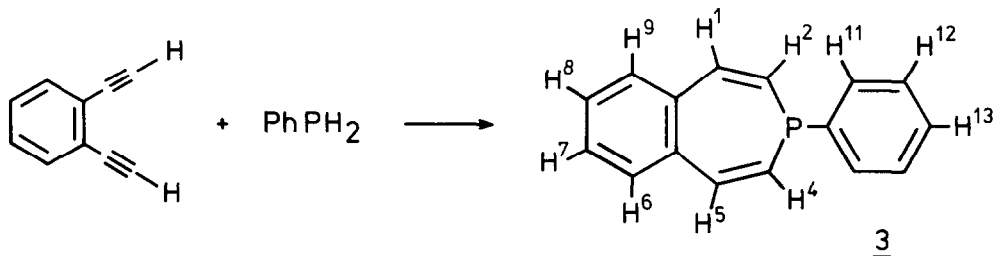


Das von uns vor einigen Jahren aus dem 1-Phenyl-3-phospholen ²⁾ bzw. dem 1-Phenyl-4,5-dihydrophosphelin ³⁾ dargestellte 1-Phenyl-phosphepin-oxid 2, R = Ph, konnte nicht zum Phosphepin 1, R = Ph, reduziert werden, da 1 unter den Bedingungen der Phosphinoxid-Reduktion offensichtlich bereits zu Benzol und (PhP)_n zerfällt.

Die durch festes, gepulvertes Kaliumhydroxid in Gegenwart von [18]-Krone-6 in Benzol basenkatalysierte, unter sehr milden Bedingungen verlaufende Addition von primären Phosphinen an Alkine ⁴⁾ erlaubt nunmehr auch die erste Synthese eines Benzphosphepins.

Phenylphosphin reagiert mit dem inzwischen gut zugänglichen 1,2-Diethynylbenzol ⁵⁾ in Benzol in Gegenwart von gepulvertem KOH/[18]-Krone-6 bei Raumtemperatur innerhalb von 15-20 h quantitativ ab.

Das nach der Gefrierdrying erhaltliche rotviolette Öl liefert nach zweimaliger Chromatographie an basischem Al₂O₃ (Benzol/Petrolether (50-70 °C) 1/1) neben wenig Naphthalin nach erneuter Gefrierdrying der gelben Fraktion ein schwach gelbes Öl, bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das 1-Phenyl-1-benzphosphin 3 handelt:



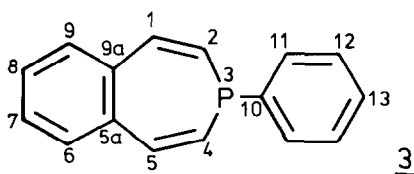
Aus Acetonitril bei -30 bis -40 °C kristallisiert 3 in Form schwachgelber Blättchen, Schmp. 86-88 °C. MS (70 eV); M⁺, m/e = 236 (< 1 %); [C₁₀H₈]⁺, 128 (100 %); [C₄H₇P]⁺, 86 (54 %); [C₄H₆P]⁺, 85 (77 %); [C₄H₅P]⁺, 84 (86 %); [C₄H₄P]⁺, 83 (115 %); FD (Toluol); M⁺, m/e = 236.

Das 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum sowie das ³¹P-entkoppelte ¹H-NMR-Spektrum beweisen die Bildung des 7-gliedrigen symmetrischen Ringsystems, die Phosphorprotonen bilden ein AA'BB'X-System.

H¹ (H⁵): 6.82, 6.87 ppm ^{a)}, ³J_{P/H} = 24.0 Hz, J_{H¹/H²} = 13.4 Hz; H² (H⁴): 5.88, 5.92 ppm, ²J_{P/H} = 10.8 Hz; H⁶, H⁷ (H⁸, H⁹): 7.16 - 7.25 ppm (m, 4H); H¹¹: 7.68 - 7.75 ppm (m, 2H); H¹², H¹³: 7.41 - 7.45 ppm (m, 3H).

a) Signale größter Intensität im ³¹P-entkoppelten Spektrum.

Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Lage der Phosphorin-C-Atome C¹, C², C⁴, C⁵ weitgehend in Übereinstimmung mit den sp²-C δ-Werten in Vinylphosphinen, Δ²-Phospholenen, 1,4-Dihydrophosphorinen und 1,4-Dihydroarseninen und ist ein Ergebnis des Elektronenacceptor-Charakters des trivalenten Phosphors:



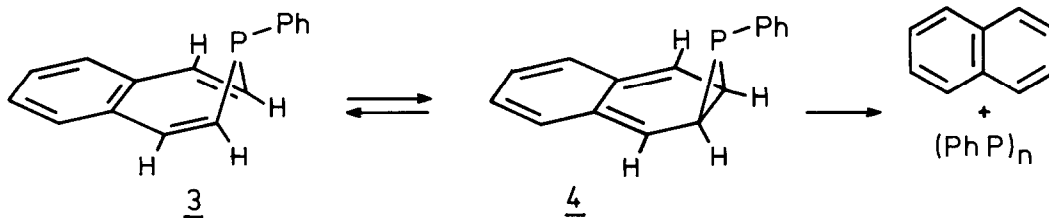
^{13}C -NMR-Spektrum 3 (CDCl_3); C^1, C^5 : $\delta = 134.0$ ($^2\text{J}_{\text{P/C}} = 21.1$ Hz); C^2, C^4 : $\delta = 132.6$ ($^1\text{J}_{\text{P/C}} = 17.0$ Hz); $\text{C}^{5a}, \text{C}^{9a}$: $\delta = 137.8$ ($^3\text{J}_{\text{P/C}} = 6.5$ Hz); C^6, C^9 : $\delta = 135.9$ ($^4\text{J}_{\text{P/C}} = 11.2$ Hz); C^7, C^8 : $\delta = 131.6$; C^{10} : $\delta = 137.4$ ($^1\text{J}_{\text{P/C}} = 7.0$ Hz); $\text{C}^{11}, \text{C}^{12}, \text{C}^{13}$: $\delta = 128.6$ ($\text{J}_{\text{P/C}} = 8.2$ Hz), 126.7, 129.3.

Im UV-Spektrum von 3 (Ethanol), $\lambda_{\text{max}} = 220$ nm ($\epsilon = 36.000$), 253 nm ($\epsilon = 25.600$), treten - in Übereinstimmung mit den 3-Benzazepinen - die beim 3-Benzoxepin ⁶⁾ beobachteten langwelligen Absorptionsmaxima geringer Extinktion (390 ($\epsilon = 250$), 415 (180), 445 (48)) nicht auf.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 3 wird das Phosphepinphosphor-Resonanzsignal bei $\delta = -33.3$ ppm als komplexes Multiplett beobachtet, seine Lage entspricht dem für tert. Phosphane (~ -5 bis -60 ppm) zu erwartenden Wert.

Hinweise für die Existenz des zu 3 bi- (bzw. tri-)cyclischen Valenzisomeren 4 lassen sich weder aus dem ^1H -NMR- noch aus dem ^{13}C -NMR- bzw. dem ^{31}P -Spektrum entnehmen.

Das Benzphosphepin 3 ist thermolabil. In Dekalin bei 80°C zerfällt es mit einer Halbwertszeit von ~ 120 min über 4 zu Naphthalin. Das Schicksal des eliminierten Phosphinidens PhP: wurde bislang nicht untersucht.



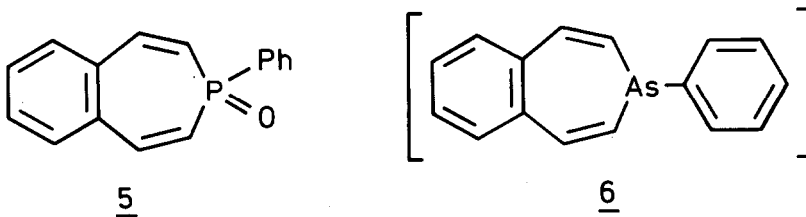
Durch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Aceton}$ wird 3 glatt in das Oxid 5 überführt, Schmp. $155-156^\circ\text{C}$, Ausb. 78 %.

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3); AA'BB'X-System, H^2, H^4 : 6.40, 6.45 ppm, $^3\text{J}_{\text{H/H}} = 13.9$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P/H}} = 12.7$ Hz; die Signale von H^1, H^5 fallen in den Phenylbereich 7.40 - 7.73 ppm.
UV-Spektrum (MeOH); $\lambda_{\text{max}} = 237$ nm ($\epsilon = 40.300$); 271 (9.000); 307 (sh) (1.970); 319 (1.530); 335 (880).

Das Benzphosphepinoxid 5 ist thermisch beständig, eine Zersetzung zu Naphthalin wird auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 140°C nicht beobachtet.

Die Addition von primären Phosphanen an 1,2-Diethinyl-benzol gelingt auch mit Alkylphosphanen, mit Benzylphosphan wird 3-Benzyl-3-benzophosphopin in 26-proz. Ausb. erhalten, schwach gelbe Kristalle.

Das auf dem zur Darstellung von 3 analogen Weg durch Umsetzung von 1,2-Diethinylbenzol mit Phenylarsan zu erwartende Benzarsepin 6 ist offensichtlich noch wesentlich instabiler als 3. Bei der cyclisierenden Addition bei tiefer Temperatur läßt sich 6 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwar beobachten, die chromatographische Aufarbeitung liefert aber ausschließlich Naphthalin und ein farbloses Produkt (Schmp. 201 - 205 °C), bei dem es sich wahrscheinlich um Arsenobenzol ⁷⁾ handelt:



- [1] I. Murata, K. Nakasuji, *Top. Curr. Chem.* 97, 33 (1981); K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Letters (Japan)*, 1982, 1843.
- [2] G. Märkl, H. Schubert, *Tetrahedron Letters* 1970, 1273.
- [3] G. Märkl, G. Dannhardt, *Tetrahedron Letters* 1973, 1455.
- [4] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl, *Synthesis* 1977, 845.
- [5] Arbeitsvorschrift W. Burger in Anlehnung an: E.V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1; *Tetrahedron* 37, 1653 (1981).
- [6] K. Dimroth, G. Pohl, *Angew. Chem.* 73, 436 (1961); G.R. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 446 (1969).
- [7] W. Steinkopf, H. Dudek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62, 2494 (1929).

(Received in Germany 22 March 1983)