

9-PHOSPHONIABARBARALANE

DURCH ALKYLIERUNG VON 9-PHOSPHA-BICYCLO[6.1.0]NONA-2,4,6-TRIENEN

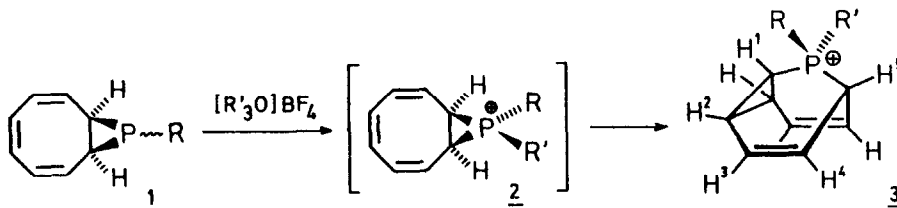
G. Märkl* und B. Alig

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Summary: By reaction of 9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene with trialkyloxonium salts the title compounds are formed, which are degenerated Copesystems.

Wir berichteten vor einiger Zeit [1] über die Umsetzung von Cyclooctatetraenyl-dilithium [2] mit Alkyldichlorphosphanen, die bei -78°C die 9-Alkyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene 1 liefert; der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, das 9-Phenylderivat 1e, war bereits 1966 von Katz [2] dargestellt worden.

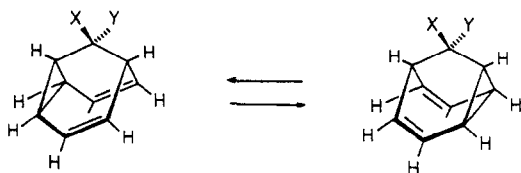
Während die Oxidation von 1 mit dem Phosphiran-Strukturelement zu Phosphanoxiden sowie deren Alkylierung mit Alkylhalogeniden nicht gelingt [3], konnten wir zeigen, daß die 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene 1 mit Trialkyloxoniumsalzen zu Phosponiumsalzen abreagieren, denen wir zunächst - unter Vorbehalt [1]-die Struktur von Phosphiraniumsalzen 2 zuerkennen:



a, R = R' = CH₃ [1]; b, R = C(CH₃)₃, R' = CH₃ [1]; c, R = C(CH₃)₃, R' = C₂H₅ [1];
d, R = CH₂C₆H₅, R' = CH₃ [1]; e, R = C₆H₅, R' = C₂H₅, Schmp. 104-105 °C.

Weitere Untersuchungen führten nun zu dem überraschenden Befund, daß die Umsetzung von 1 mit [R'₃O]BF₄ nicht zu 2, sondern zu den 9-R,9-R'-Phosponiabarbaralanen 3 führt.

Der 3 zugrundeliegende Kohlenwasserstoff Barbaralan 4a (Tricyclo[3.3.1.0^{4,6}]nona-2,7-dien) wurde erstmals von H. Musso [4] und W. v. E. Doering und Mitarb. [5] dargestellt. Barbaralan wie seine Derivate mit funktionellen Gruppen in 9-Position (4b-4d) [6, 5] sind degenerierte Cope-Systeme, die bei Raumtemperatur mit ihrem Valenzisomeren im schnellen Gleichgewicht stehen, das bei etwa -100 °C eingefroren ist:



4a, X = Y = H

4b, X, Y = O (Barbaralon)

4c, X = H, Y = OH

4d, X = H, Y = Cl

Für die Umlagerung des Barbaralans wurde eine Aktivierungsenergie $E_a = 8.6$ kcal/mol, für das Barbaralon $E_a = 11.8$ kcal/mol ermittelt [6].

Abb. 1a
+43 °C

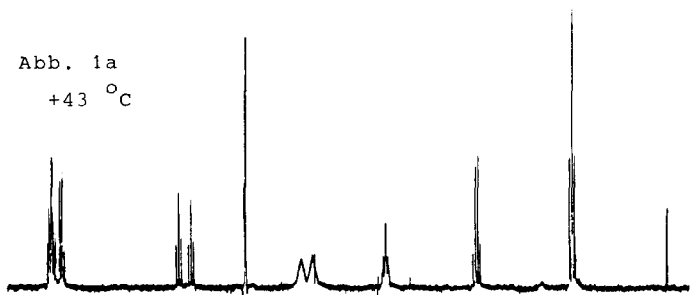


Abb. 1b
-22 °C

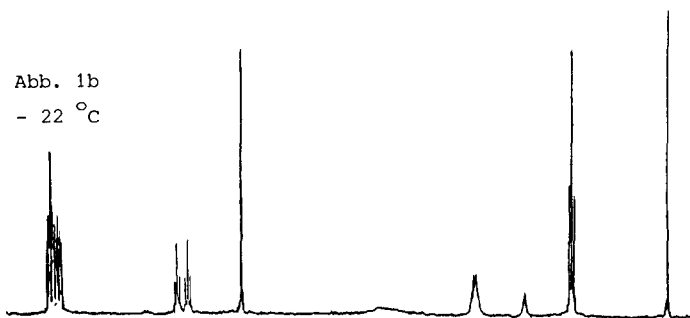
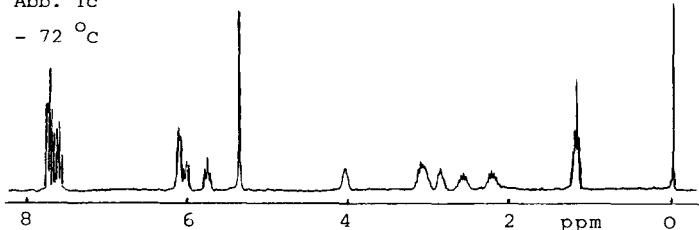


Abb. 1c
-72 °C

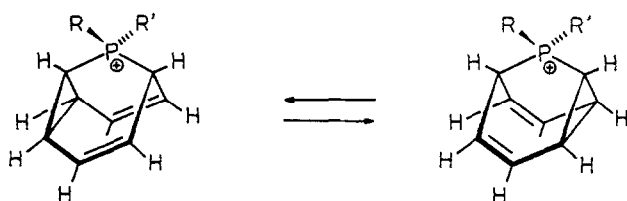


Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von 3 bestätigen ebenfalls zweifelsfrei das Vorliegen rascher Gleichgewichte der degenerierten Valenzisomeren; die Koaleszenztemperaturen sind deutlich von den Substituenten R und R' abhängig. Die Abb. 1a-1c zeigen die P³¹-entkoppelten 250 MHz-¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂) von 3e bei +43 °C, -22 °C und -72 °C.

Abb. 1a; δ (ppm) CH₃: 1.20 (2t), $J_{PH} = 20.5$ Hz; $J_{HH} = 7.7$ Hz; CH₂: 2.41 (2q), $J_{PH} = 13.1$ Hz; H¹, H⁵: 3.54 (t, breit), $J_{HH} = 7.1$ Hz; H², H⁸ (H⁴, H⁶): 4.43 - 4.60 (s, breit); H³, H⁷: 5.96 (2t), 6.15 (2t), $J_{HH} = 8.2$ Hz.

Abb. 1c; CH₃: 1.14 (t); CH₂: 2.18; 2.55 (AB-System) H¹: 2.83; H², H⁸: 3.05-3.11 (m); H⁵: 4.01; H⁴, H⁶: 5.75 (t); 6.12 (t); H³, H⁷: 6.02 (t); 6.12 (t).

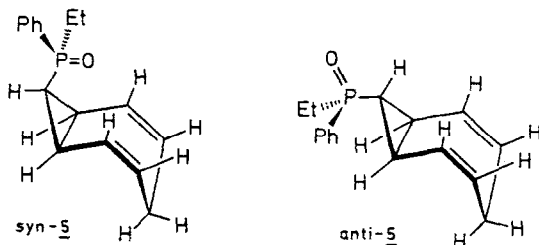
Hiernach unterliegt 3e bei $T > +25\text{ }^{\circ}\text{C}$ der raschen degenerierten Cope-Umlagerung, bei $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt die eingefrorene Struktur des 9-Phosphoniabarbaralans vor. Der jetzt chirale Phosphoniumphosphor bewirkt, daß die P-CH_2 -Gruppe diastereotop wird und als ein durch die CH_3 -Kopplung zusätzlich aufgespaltenes AB-System auftritt. Die Koaleszenztemperatur von 3e liegt bei $T_c \approx -22 \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$.



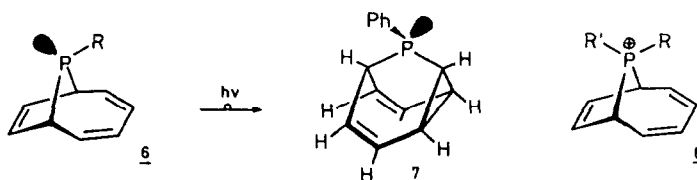
Der Alkaliabbau von 3e, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ mit wässrig alkoholischer Natronlauge führt zum Abbau des Barbaralansystems, man erhält das Ethyl[8-homotropylidyl]phenyl-phosphanoxid 5, Sdp. $210\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr.

MS (70 eV); M^{++} , $m/e = 258$ (65 %); $[\text{M-C}_2\text{H}_4]^{++}$, 230 (14 %); $m^* = 205.0$;
 $[\text{Et}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}(\text{O})]^{++}$, 154 (51 %); $[\text{Et}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}]^{+}$, 153 (39 %); $[\text{154-C}_2\text{H}_4]^{++}$, 125 (86 %); $m^* = 101.5$; $\text{C}_8\text{H}_9^{++}$, 105 (100 %).

Das $^1\text{H-NMR}$ - (250 MHz, ^{31}P -Entkopplung) und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum lassen den Schluß zu, daß bei Raumtemperatur - nach der Destillation - syn-5 und anti-5 nebeneinander zu etwa gleichen Anteilen vorliegen. Eine Untersuchung der temperaturabhängigen Cope-Umlagerung steht noch aus.



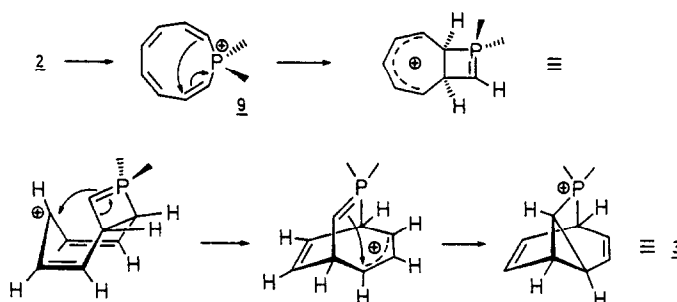
Wie kommt es zur Bildung von 3 bei der Alkylierung von 1 mit $[\text{R}'_3\text{O}]\text{BF}_4$? Th. Katz [7] berichtete, daß das 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien 6 photochemisch (Belichten von 6 in Benzol in einer Pyrex-Apparatur) u.a. in das 9-Phenyl-9-phosphabarbaralan 7 umlagert (Schmp. $43\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$):



Wir können zeigen, daß das aus 7 und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ gebildete Phosphoniumsalz, Schmp. 103-105 °C, identisch ist mit 3e.

Die Phosphoniumsalze von 6 können bei der Bildung von 3 aus 1 und $[\text{R}'_3\text{O}]\text{BF}_4$ nicht Zwischenprodukte sein, da die bei der Alkylierung der 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene entstehenden Salze 8 [1] nicht mit 3 identisch sind und auch nicht zu 3 umlagern.

Wir nehmen an, daß die primär gebildeten Phosphiraniumsalze 2 spontan der disrotatorischen Ringöffnung zu den 1-Phosphonia-cyclo-2,4,6,8-nona-tetraenen 9 unterliegen, die dann entsprechend der nachfolgenden Formulierung zwanglos über kationische bicyclische [5.2.0]- und [3.2.2]-Ylid-Zwischenstufen zu 3 umlagern können:



Literaturverzeichnis

- 1 G. Märkl und B. Alig, *Tetrahedron Lett.* 1982, 4915.
- 2 Th.J. Katz, C.R. Nicholson und C.A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3832 (1966).
- 3 z.B. H. Quast und M. Heuschmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 967, 977.
- 4 U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, *Angew.Chem.* 79, 152 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 6, 176 (1967); siehe auch H. Tsurata, K. Kurabayashi und T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3775.
- 5 W. von E. Doering et al., *Tetrahedron* 23, 3943 (1967).
- 6 J.B. Lambert, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1901.
- 7 Th.J. Katz et al., *J. Am. Chem. Soc.* 92, 735 (1970); E.W. Turnblom und Th.J. Katz, *ibid.* 95, 4292 (1973).

(Received in Germany 10 June 1983)