

9-PHOSPHONIABARBARALANE

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

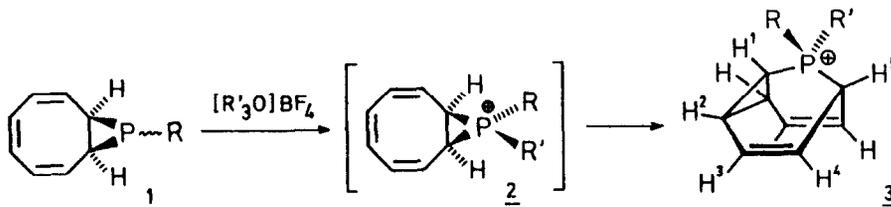
G. Märkl\* und B. Alig

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  $-78^{\circ}\text{C}$  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.

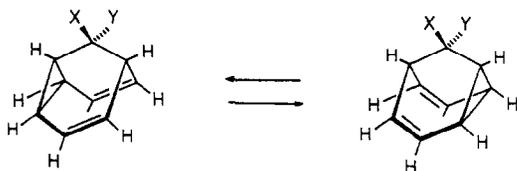
Während die Oxidation von 1 mit dem Phosphiran-Strukturelement zu Phosphanoxiden sowie deren Alkylierung mit Alkylhalogeniden nicht gelingt [3], konnten wir zeigen, daß die 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene 1 mit Trialkyloxoniumsalzen zu Phosphoniumsalzen abreagieren, denen wir zunächst - unter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



a, R = R' = CH<sub>3</sub> [1]; b, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub> [1]; c, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [1];  
d, R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub> [1]; e, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 104-105 °C.

Weitere Untersuchungen führten nun zu dem überraschenden Befund, daß die Umsetzung von 1 mit [R'\_3O]BF<sub>4</sub> nicht zu 2, sondern zu den 9-R,9-R'-Phosponiabarbaralanen 3 führt.

Der 3 zugrundeliegende Kohlenwasserstoff Barbaralalan 4a (Tricyclo[3.3.1.0<sup>4,6</sup>]nona-2,7-dien) wurde erstmals von H. Musso [4] und W. v. E. Doering und Mitarb. [5] dargestellt. Barbaralalan 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 (Barbaralalan)

4c, X = H, Y = OH

4d, X = H, Y = Cl

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

Abb. 1a  
+43 °C

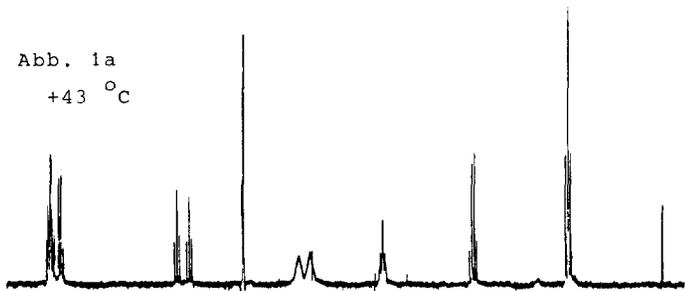


Abb. 1b  
-22 °C

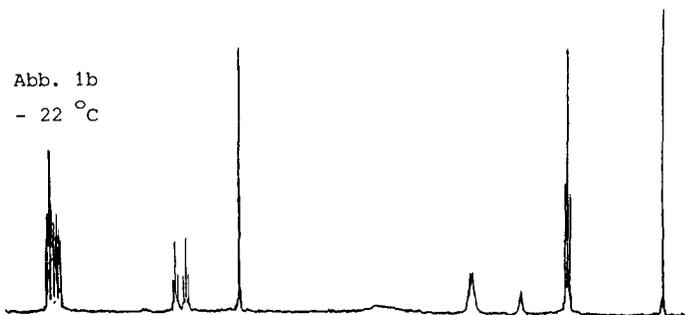


Abb. 1c  
-72 °C

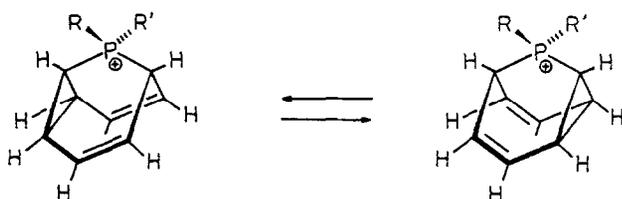


Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 3 bestätigen ebenfalls zweifelsfrei das Vorliegen rascher Gleichgewichte der degenerierten Valenzisomeren; die Koaleszenztemperaturen sind deutlich von den Substituenten R und R' abhängig. Die Abb. 1a-1c zeigen die P<sup>31</sup>-entkoppelten 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von 3e bei +43 °C, -22 °C und -72 °C.

Abb. 1a;  $\delta$  (ppm) CH<sub>3</sub>: 1.20 (2t),  $J_{PH} = 20.5$  Hz;  $J_{HH} = 7.7$  Hz; CH<sub>2</sub>: 2.41 (2q),  $J_{PH} = 13.1$  Hz; H<sup>1</sup>, H<sup>5</sup>: 3.54 (t, breit),  $J_{HH} = 7.1$  Hz; H<sup>2</sup>, H<sup>8</sup> (H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup>): 4.43 - 4.60 (s, breit); H<sup>3</sup>, H<sup>7</sup>: 5.96 (2t), 6.15 (2t),  $J_{HH} = 8.2$  Hz.

Abb. 1c; CH<sub>3</sub>: 1.14 (t); CH<sub>2</sub>: 2.18; 2.55 (AB-System) H<sup>1</sup>: 2.83; H<sup>2</sup>, H<sup>8</sup>: 3.05-3.11 (m); H<sup>5</sup>: 4.01; H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup>: 5.75 (t); 6.12 (t); H<sup>3</sup>, H<sup>7</sup>: 6.02 (t); 6.12 (t).

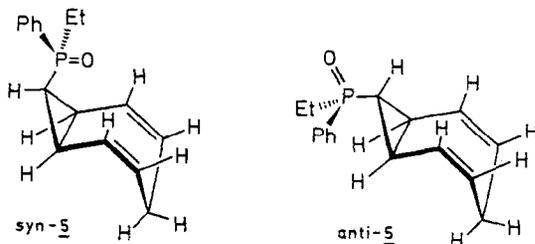
Hiernach unterliegt 3e bei  $T > +25\text{ }^{\circ}\text{C}$  der raschen degenerierten Cope-Umlagerung, bei  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt die eingefrorene Struktur des 9-Phosphoniabarbaralans vor. Der jetzt chirale Phosphoniumphosphor bewirkt, daß die  $\text{P-CH}_2$ -Gruppe diastereotop wird und als ein durch die  $\text{CH}_3$ -Kopplung zusätzlich aufgespaltenes AB-System auftritt. Die Koaleszenztemperatur von 3e liegt bei  $T_c \approx -22 \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



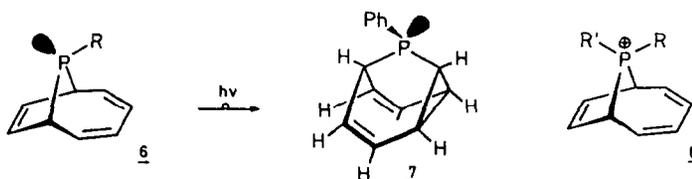
Der Alkaliabbau von 3e,  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  mit wässrig alkoholischer Natronlauge führt zum Abbau des Barbaralansystems, man erhält das Ethyl[8-homotropylidyl]phenyl-phosphanoxid 5, Sdp.  $210\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Luftbadtemp.)/ $10^{-2}$ 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

MS (70 eV);  $\text{M}^{++}$ ,  $m/e = 258$  (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,  $^{31}\text{P}$ -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.



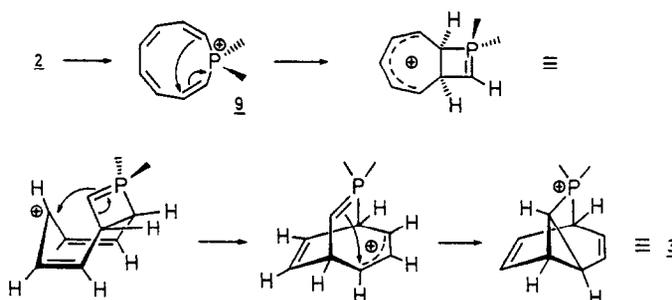
Wie kommt es zur Bildung von 3 bei der Alkylierung von 1 mit  $[\text{R}'_3\text{O}]\text{BF}_4$ ? Th. Katz [7] berichtete, daß das 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien 6 photochemisch (Belichten von 6 in Benzol in einer Pyrex-Apparatur) u.a. in das 9-Phenyl-9-phosphabarbaralans 7 umlagert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