

[4+2]-CYCLOADDITIONEN DER  $\lambda^3$ -P=C- UND  $\lambda^3$ -As=C-STRUKTURGRUPPEN DER 1,3-BENZOXAPHOSPHOLE BZW. -ARSOLE MIT DIMETHYLBUTADIEN UND TETRACHLORBENZOCHINON

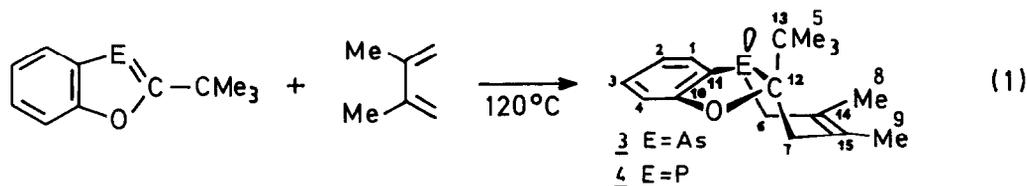
J. Heinicke und A. Tzschach \*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, 402 Halle, DDR

Summary: 1,3-Benzoxaphospholes and 1,3-benzoxarsoles undergo Diels-Alder reactions with 2,3-dimethylbutadiene and formal [4+2]-cycloadditions with tetrachloro-o-benzoquinone.

Obgleich [2+2]-Cyclodimerisationen sich häufig als begrenzender Faktor für die Stabilität von Phosphaalkenen erweisen, sind die Kenntnisse über Cycloadditionsreaktionen von P=C-Derivaten trotz eines in letzter Zeit zunehmenden Interesses noch sehr bescheiden [1]. Neben vereinzelt dipolaren [2+1]- und [2+3]-Cycloadditionen [2-4] werden in der Literatur nur wenige Beispiele für [4+2]-Cycloadditionen [1,2,5,6], meist mit instabilen Zwischenstufen, beschrieben. Eine soeben erschienene Arbeit [5] berichtet erstmalig über eine Diels-Alder-Reaktion von 2-Dimethylamino-1-phenyl-1-phosphaethen mit 2,3-Dimethylbutadien. Dagegen konnte 1-Mesityl-2,2-diphenyl-1-phosphaethen mit verschiedenen Dienen nicht zur Reaktion gebracht werden [4].

Für unsere Untersuchungen setzten wir 2-t-Butyl-1,3-benzoxarsol 1 [7] und 2-t-Butyl-1,3-benzoxaphosphol 2 [8] als thermisch recht stabile Modellverbindungen ein. Unter milden Bedingungen erfolgen keine Additionen an Crotonaldehyd, Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien. Dagegen reagieren 1 und überschüssiges 2,3-Dimethylbutadien bei 120°C im geschlossenen Gefäß innerhalb 50 Stdn. nahezu quantitativ gemäß Gl.(1) zu 5-t-Butyl-3,4-dimethyl-

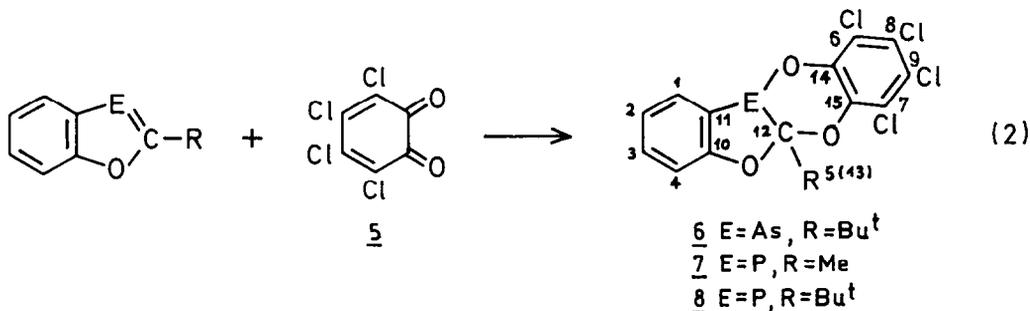


benzo [h]-7-oxa-1-arsa-bicyclo [4,3,0]nonen-3 3 (Indizierung für NMR-Daten, Tab. 1,2), das elementaranalytisch sowie durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und massenspektrometrische Daten eindeutig charakterisiert werden konnte. Das Benzoxaphosphol 2 ist gegenüber Dienen weniger reaktiv. Unter gleichen Bedingungen erfolgt mit überschüssigem 2,3-Dimethylbutadien nur knapp 50%iger Umsatz (NMR). Nach 120stündiger Reaktionszeit (Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu Zersetzung) lassen sich destillativ 55 % des Phosphorbicyclus 4 isolieren. Die

Addukte 3 und 4 treten jeweils nur in einer stereoisomeren Form auf. Aus der Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten vom Diederwinkel [9] folgt für 4 eine cis-Konfiguration des freien Elektronenpaares des Phosphors gegenüber der t-Butylgruppe und eine e,e- bzw. a,a-Verknüpfung des wannenförmigen Phosphacyclohexenringes. Damit verläuft die Addition, wie für Diels-Alder-Reaktionen typisch, stereospezifisch als cis-Anlagerung.

Die Umkehrung der Bildungsgleichung, eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, wird beim massenspektrometrischen Zerfall der Molekülionen von 3 und 4 als Hauptfragmentierungsweg beobachtet.

Weitere Untersuchungen führten wir mit Tetrachlor-o-benzochinon 5 durch. Während tervalente Arsen- und Phosphorverbindungen zu cyclischen Arsanen bzw. Phosphoranen oxidiert werden [10], findet mit 2-Alkyl-1,3-benzoxarsol- und -phospholderivaten zunächst eine stark exotherme [4+2]-Cycloaddition an die E=C-Bindung gemäß Gl.(2) statt. Sie läßt sich anhand der Entfärbung der etherischen Lösung gut verfolgen. Die stereochemisch einheitlichen cis-Addukte 6-8 erhält man nach Entfernung des Ethers aus wenig Pentan in kristalliner



Form. Oxidative [4+1]-Cycloaddition am Heteroatom erfolgt erst bei weiterer Zugabe von 5 zu den Primärprodukten. Aus der etherischen Lösung von 8 und 5 (1:1) bzw. 7 und 5 (1:2) fällt innerhalb weniger Stunden das farblose, in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig lösliche, stereochemisch einheitliche Diaddukt 9 aus. Im Falle der Arsenverbindung 6 ist diese Oxidation offenbar mit einer Aufspaltung des Oxarsol-Teilringes verbunden (1:3-Addukt). Setzt man das reaktionsträgere 2-Phenyl-1,3-benzoxaphosphol mit 5 im Molverhältnis 1:1 um, so beobachtet man wie bei 2,6-Dimethylphenyl -2,2-diphenyl-1-phosphäthen [6] neben der [4+2]-Cycloaddition bereits oxidative Addition an das nicht rein erhaltene Primäraddukt mit  $\sigma_{31\text{P}}$  112,69 ppm. Das noch stärker mesomeriestabilisierte 1,2-Dimethyl-1H-1,3-benzazaphosphol [11] reagiert nur im Molverhältnis 1:2 in definierter Weise zu einem schwerlöslichen, durch Elementaranalyse charakterisierten Diaddukt 10 (Fp. 272-5°C). Abschließend sei auf die hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen 6-10 hingewiesen. Das aus 7 resultierende, näher untersuchte Hydrolyseprodukt wurde als der Phosphinsäurearylester 11 identifiziert.

Die [4+2]-Addition des o-Chinons 5 an die E=C-Bindung kann möglicherweise als symmetrieerlaubte, konzertierte Reaktion ablaufen. Wir halten einen

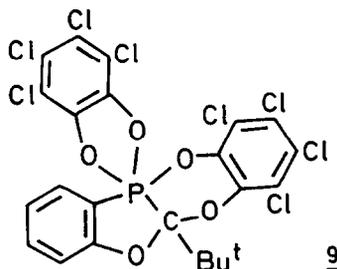
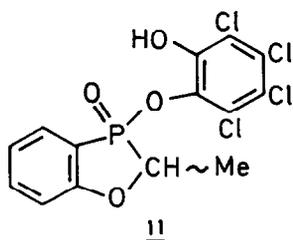
Tab. 1 Stoffdaten sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen 3, 4 und 6-11

Verb. (%d.Th)	Fp. $^{\circ}\text{C}$ (Kp. [ $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ ])	$\sigma_{\text{H}}$ in [ppm] ( $\text{J}_{\text{PH}}$ in [Hz])	1	2	3	4	5	6 ( $\text{J}_{\text{gem}}$ )	7	8/9	$\sigma_{\text{P}}^{31}\text{P}$ [ppm]	MS:m/e (rel. Int.) (m/e=80 BP)		
<u>3</u> (93)	(95-100/0,01)	7,20	7,00	6,50	-	6,75	1,07	a	2,08	e	2,50	2,07	1,15 1,61	318(30), 236(86)
<u>4</u> (55)	(96-100/0,01)	7,20 (m)	7,02	6,67 ( $\approx 2$ )		6,59	1,05	a	2,01	e	2,49	2,02	1,24 1,61	274(13), 217(7) 192(67), 177(79)
<u>6</u> (82)	146(Pentan)	7,52	7,20	6,85		6,77	1,28							
<u>7</u> (60)	150-3(Pentan/ Ether)	7,57 (3,5)	7,26 (3,5)	6,89 ( $\approx 2$ )		6,71 (14)	2,09						107,98	
<u>8</u> (65)	139(Pentan)	7,54 (m)	7,23	6,87 ( $\approx 2$ )		6,72	1,25						104,56	
<u>9</u> (45)	280-5( $\text{CHCl}_3$ / $\text{CCl}_4$ )	7,93 (10,3)	7,57 ( $\approx 0,6$ )	7,08 (4,6)		6,68 (3,3)	1,31						- 8,3	
<u>11</u>	166-70 (DC)	7,65	-7,4	7,1	-	6,9	1,78 (15)	$\text{CH}^{12}$ :4,63 (br)					60,41	

Tab. 2  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Cycloaddukte 3, 4, 6, 8 und 9:  $\sigma$  in [ppm] ( $\text{J}_{\text{PC}}$  in [Hz])

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8/9	10	11	12	13	14	15
<u>3</u>	129,73	119,58	130,61	110,11	27,13	29,91	38,53	20,54	165,55	124,34	109,41	38,89	126,98/126,88	
<u>4</u>	129,34	119,72	130,02	109,35	26,17	31,83	37,20	20,44	164,88	122,56	103,19	38,46	126,91/125,46	
	(19,9)	(5,8)	(-)	(-)	(9,6)	(23,3)	(-)	21,05	(-)	(8,8)	(27,7)	(22,6)	( $\approx 2$ )	( $\approx 2$ )
<u>6</u>	133,01	123,55	135,92	112,96	26,40	124,74/126,21	127,38	167,11	126,09	133,68	40,68	143,34/145,68		
							128,99							
<u>8</u>	131,78	122,48	135,12	111,39	24,36	123,20/123,71	127,09	164,20	119,83	124,97	39,10	142,01 <sup>b)</sup>	141,81 <sup>b)</sup>	
	(23,1)	(6,0)	(-)	(-)	(8,6)	(-)	127,61	(-)	(26,8)	(42,8)	(22,9)	(br)	(7,5)	
<u>9</u> <sup>a)</sup>	136,09	123,28	138,74	114,83	27,04	( 122	bis 130)	163,47	114,44/111,76	41,86	139,55/139,72	140,17/140,82		

a) P-entkoppelte Messung [ $^{31}\text{P}$ ] 36411830 Hz. b) Zuordnung mittels  $\text{J}(\text{PC})$  analog [12].



mehrstufigen Mechanismus mit radikalischem Primärschritt jedoch für wahrscheinlicher (vgl. Diskussion in [6]). Dimroth [1a] wies Einelektronenübertragung von Chloranil auf das "phosphaaromatische" Triphenylphosphorin nach, und aus eigenen Untersuchungen kennen wir unter milden Bedingungen ablaufende radikalische Reaktionen der Titelverbindungen mit Sauerstoff oder  $\text{Me}_3\text{SnH}$  (AIBN). Einen primären nucleophilen Angriff schließen wir aus, da für Reaktionen dieses Typs wegen der geringen Nucleophilie des zweifach koordinierten Phosphors oder Arsens drastische Bedingungen notwendig wären [6,8b].

#### Literatur

- 1 a) K.Dimroth, *Top.Curr.Chem.*38 (1973) 1; b) P.Jutzi, *Angew.Chem.*87 (1975) 269; c) R.Appel, F.Knoll und I.Ruppert, *Angew.Chem.*93 (1981) 771; d) A.J. Ashe III, *Top.Curr.Chem.*105 (1982) 125; dort ref.Lit.
- 2 B.A.Arbusov, E.Dianova und Yu.Yu.Samitov, *Dokl.Akad.Nauk SSSR*244(1979)1117
- 3 J.Högel, A.Schmidpeter und W.S.Sheldrick, *Chem.Ber.*116 (1983) 549 und Ref.
- 4 Th.A.Van der Knaap, T.C.Klebach, F.Visser, R.Lourens und F.Bickelhaupt, *Phosph.Chem.,Proc. 1981 Int.Conf., A.C.S.Symp.Ser.*171 (1981) 401.
- 5 A.Meriem, J.-P.Majoral, M.Revel und J.Navech, *Tetrahedron Lett.*24 (1983) 1975; dort weitere Lit. ref. .
- 6 Th.A.Van der Knaap und F.Bickelhaupt, *Publ. im Druck.*
- 7 J.Heinicke, B.Raap und A.Tzschach, *J.Organomet.Chem.*186 (1980) 39 .
- 8 a) J.Heinicke und A.Tzschach, *Z.Chem.*20 (1980) 342; b) *Publ. in Vorber. .*
- 9 H.Meyer, *Diss. Universität Halle 1977.*
- 10 C.Grundmann in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), G.Thieme Verlag Stuttgart, Bd. VII/3b/II 1979 S. 170, dort ref.Lit. .
- 11 J.Heinicke und A.Tzschach, *Tetrahedron Lett.*23 (1982) 3643 .
- 12 G.C.Levy und J.D.Cargioli, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*1970 1663.

Wir danken Herrn Dr. H. Meyer von der hiesigen Einrichtung für die Diskussion von NMR-Spektren.

(Received in Germany 26 August 1983)