

VALENZISOMERISIERUNGEN DER 7,8-BIS(PHOSPHANO)CYCLOOCTA-1,3,5-TRIENE

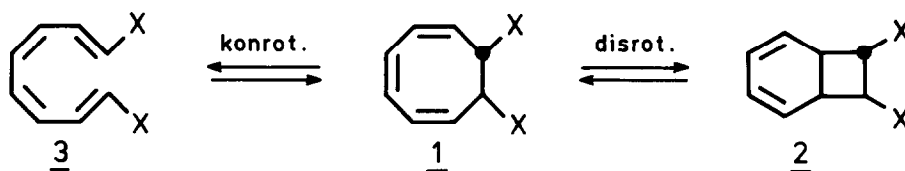
G. Märkl,\* B. Alig und E. Eckl

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Universitätsstraße 31, D-800 Regensburg

**Abstract:** Valence-isomerisations between the title compounds 1, 1,8-bis-(phosphano)octa-1,3,5,7-tetraenes 3 and 7,8-bis(phosphano)bicyclo-[4.2.0]octa-2,4-dienes 2 and vice versa are described.

Die 7,8-disubstituierten Cycloocta-1,3,5-triene 1 stehen mit den 7,8-disubstituierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen 2 und den 1,8-disubstituierten E,Z,Z,E-Octa-1,3,5,7-tetraenen 3 über kon- bzw. disrotatorische Ringschluß- bzw. Ringöffnungsreaktionen in Gleichgewichten, deren Lage von der Natur der Substituenten X abhängt:



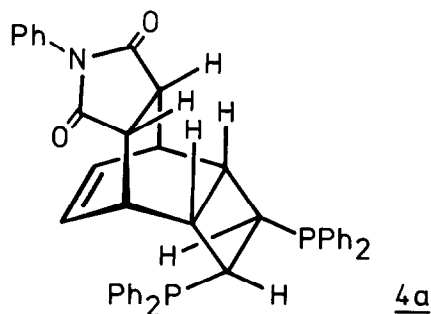
X = PR<sub>2</sub> (a, R = Ph; b, R = NEt<sub>2</sub>; d, R = Cl; e, R = H; f, R = Me; h, R = Et;  
c, X = P(Ph)NEt<sub>2</sub>; g, R = OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

Substituenten, die das Polyensystem in 3 erweitern (X = -C(O)R [1], -C(O)OR [2], -C≡N [3], -C≡C-R [4]) bewirken eine vollständige Ringöffnung 1 → 3 bzw. 2 → 1 → 3, umgekehrt können die Tetraene 3 bei höherer Temperatur über 1 zu 2 (X = -COOCH<sub>3</sub> [2], -OCH<sub>3</sub> [5], -CH<sub>3</sub> [6]) cyclisieren. Die Carbinole (X = -CH(OH)R, -C(OH)R<sub>2</sub>) liegen als 1, z.T. zusammen mit 2, vor [7].

Wir berichteten kürzlich über die Umsetzung von COT<sup>2-</sup>2Li<sup>+</sup> mit Monochlorphosphanen Cl-PR<sub>2</sub> [8], die unter den Reaktionsbedingungen durch Ringöffnung von 1, R = PR<sub>2</sub>, unmittelbar zu den 1,8-Bis(phosphano)-E,Z,Z,E-

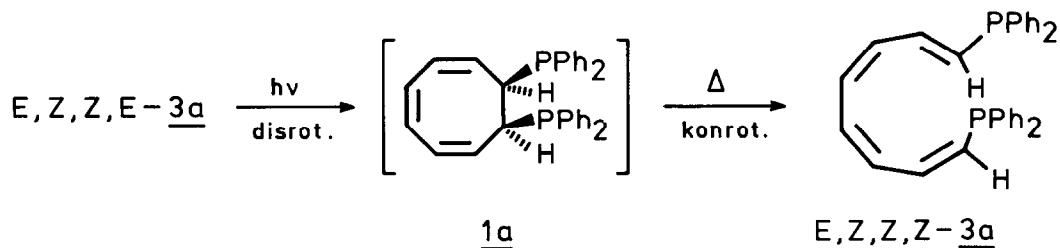
octa-1,3,5,7-tetraenen 3 (3a, R= Ph; 3b, R= NEt<sub>2</sub>; 3c, X= P(Ph)NEt<sub>2</sub>) führt. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) von 3a-c wird jeweils nur ein Resonanzsignal beobachtet ( $\delta = -10.6$  ppm (s); +90.4 (s); +57.1 (s)), was dafür spricht, daß beide Phosphanreste gleiche Konfiguration besitzen und die Valenzisomeren 2 bzw. 1 nicht in meßbarer Konzentration vorliegen (siehe auch [9]).

Für das Gleichgewicht  $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$  spricht aber die Umsetzung des Tetraens 3a mit N-Phenyl-maleinimid zu dem Diels-Alder-Addukt 4a, das sich vom Bicyclus 2a ableitet:



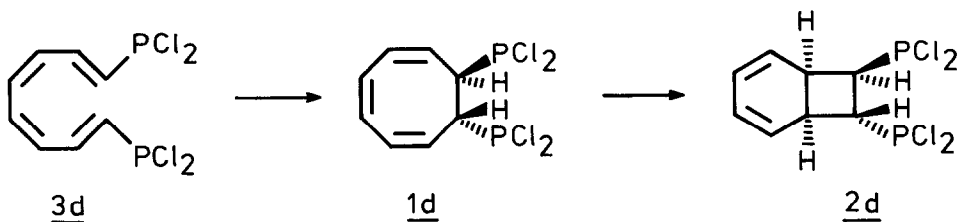
4a, farblose, watteartige Verbindung, Schmp. 268-271 °C (aus Ethanol); MS, m/e = 647 (51 %, M<sup>+</sup>), 462 (100, [M-PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 185 (45, PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>); IR,  $\nu(\text{CO}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$ .

Photochemisch wandelt sich E,Z,Z,E-3a (Schmp. 178-180 °C) in ein Isomeres um (Schmp. 150-152 °C, aus n-BuOH,  $\delta(^{31}\text{P}) = -10.49; -10.50$  ppm), dem wir die Struktur E,Z,Z,Z-3a zuordnen. Wahrscheinlich unterliegt das E,Z,Z,E-Isomere 3a photochemisch einem disrotatorischen Ringschluß zu cis-1a, das dann thermisch unter konrotatorischer Ringöffnung in E,Z,Z,Z-3a [10] übergeht:



Die starke Abhängigkeit der Gleichgewichtslage  $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$  von den Substituenten R am Phosphor zeigt die Umwandlung von 3b mit gasförmigem Chlor-

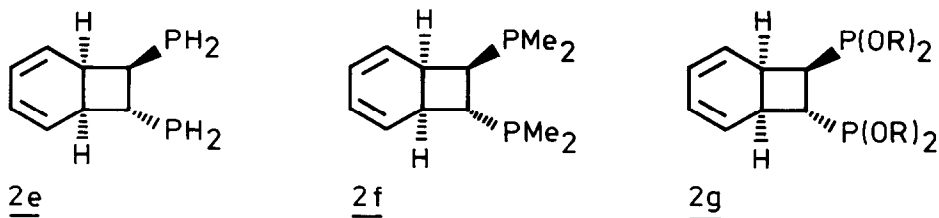
wasserstoff bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  in das Bis-dichlorphosphan. Das 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das ausschließliche Vorliegen des 7,8-Bis-(dichlorphosphano)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens 2d, das durch eine konrotatorische Tetraen/Cyclooctatrien-Valenzisomerisierung zu 1d und eine anschließende disrotatorische Trien/Cyclohexadien-Isomerisierung entstanden ist. Die Bildung von 2d bereits vor der destillativen Reinigung wird durch  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle bewiesen.



2d, schwach gelbes Öl, Sdp.  $150\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Badtemp.)/ $10^{-2}$  Torr, Ausb. 28 %; MS (12 eV,  $^{35}\text{Cl}$ );  $\text{M}^{+\cdot}$ ,  $m/e = 306$  (64 %);  $[\text{Cl}_2\text{P-CH=CH-PCl}_2]^{+\cdot}$ , 228 (100);  $[\text{M}\cdot\text{PCl}_2]^+$ , 205 (52). Die Fragmentierung zu Benzol und das 1,2-Bis-(dichlorphosphano)ethen-Radikalkation ist charakteristisch für Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene. Das 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ - und das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigen die Struktur.

Das ausschließliche Vorliegen der bicyclischen Struktur 2d gegenüber den offenkettigen Diphosphanen 3a-c kann nicht mit elektronischen Effekten gedeutet werden. Wahrscheinlich sind überwiegend sterische Effekte verantwortlich; mit den räumlich anspruchsvollen Substituenten  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{P}(\text{NET}_2)_2$ ,  $\text{P}(\text{NET}_2)\text{Ph}$  erfolgt bevorzugt die Ringöffnung 1  $\rightarrow$  3, bei kleineren Substituenten, z.B.  $\text{X} = \text{PCl}_2$ , verschiebt sich das Gleichgewicht 3  $\rightleftharpoons$  1  $\rightleftharpoons$  2 zugunsten von 2.

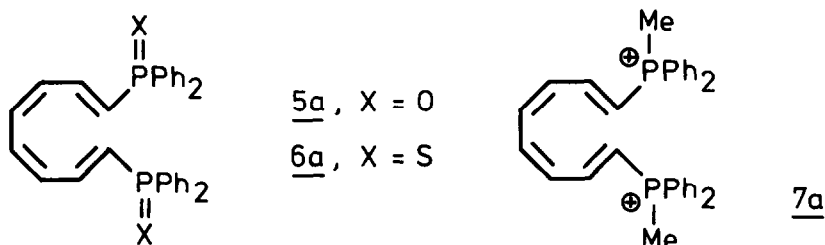
Diese Annahme wird durch die Darstellung weiterer Derivate von 2d bestätigt. Die Reduktion der Tetrachlorverbindung 2d mit  $\text{LiAlH}_4$  liefert das 7,8-Bis-(phosphano)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien 2e als farbloses, luftempfindliches Öl in 71-proz. Ausb..



2e: MS (70 eV),  $M^{++}$ ,  $m/e = 170$  (5 %);  $[M-\cdot PH_2]^+$ , 137 (100);  $[H_2P-CH=CH-PH_2]^{++}$ , 92 (89),  $C_6H_6^+$ , 78 (59);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): P-H: 2.87 ppm (m),  $^1J_{P/H} = 198.4$  Hz;  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , Breitbandentkopplung):  $\delta = -122.9$  ppm (d,  $J_{P/P} = 1.61$  Hz),  $-142.9$  ppm (breites s). Das aus 2d mit MeLi erhältliche 7,8-Bis-(dimethylphosphano)bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien 2f liegt nach den  $^1H$ -NMR- und  $^{31}P$ -NMR-Daten ebenfalls ausschließlich in der bicyclischen Form vor [9] (die  $^{31}P$ -NMR-Kontrolle bei 25-100 °C läßt keine Valenzisomerisierung erkennen), das gleiche gilt auch für 2g (R=  $CH_2CF_3$ , Umsetzung von 2d mit 2,2,2-Trifluorethanol/DBU, schwach gelbes Öl).

Überraschenderweise liegt aber das Umsetzungsprodukt von  $COT^{2-}2Li^+$  mit Diethylchlorphosphan bereits wieder in der offenkettigen Form 3h, X=  $PEt_2$ , vor.

Für die Annahme, daß die Ringöffnung der COT-Derivate 1a-c zu 3a-c durch sterische Effekte ausgelöst wird, spricht auch der Befund, daß das Bisphosphanoxid 5a (farblose Kristalle, Schmp. 237-239 °C, Ausb. 51 %), das Sulfid 6a (farblose Kristalle, Schmp. 210-214 °C, Ausb. 62 %) und das Methylphosphonium-Salz 7a (gelbe Kristalle, Schmp. 239-241 °C, Ausb. 73%) von E,Z,Z,E-3a ebenfalls ausschließlich in der offenkettigen Form vorliegen, obwohl die elektronischen Eigenschaften des 4-bindigen kationischen Phosphors gegenüber denen des 3-bindigen Phosphors in den Phosphanen völlig verschieden sind:



#### LITERATUR:

[1] Th.S. Cantrell u. H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5868 (1967). [2] Th.S. Cantrell, *ibid.* **92**, 5480 (1970). [3] H. Hoever, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 255. [4] E. Müller, H. Straub, J.M. Rao, *ibid.* **1970**, 773. [5] H. Meister, *Chem. Ber.* **96**, 1688 (1963). [6] R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1461; *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7130 (1967). [7] Th.S. Cantrell, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5877 (1967). [8] G. Märkl, B. Alig, E. Eckl, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 1955. [9] R. Benn, R. Mynott, W.J. Richter, *Z. Naturforsch.* **39b**, 79 (1984). [10] Das aus  $MgCOT$  mit  $ClPPh_2$  von uns entsprechend der Vorschrift von W.J. Richter erhaltene Tetraen schmilzt bei 163-164 °C (aus n-BuOH), alle spektroskopischen Daten sind aber mit dem oben beschriebenen E,Z,Z,Z-3a identisch.

(Received in Germany 5 August 1985)