

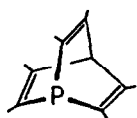
PHOSPHABARRELENE MIT $\lambda^3\sigma^2$ -PHOSPHOR ¹

Ulrich Annen und Manfred Regitz *

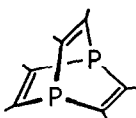
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
 D-6750 Kaiserslautern, Bundesrepublik Deutschland

Summary: The hitherto unknown 2-phosphabarrelenes **9a-d** are received by Diels-Alder-reaction of the anthracenes **7a-c** with the phosphaaalkynes **8a** and **b**. They are characterized above all by NMR-spectroscopic data.

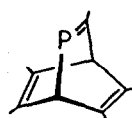
1-Phosphabicyclo[2.2.2]octatriene (1-Phosphabarrelene) (**1**) sind durch Diels-Alder-Reaktion von λ^3 -Phosphininen mit Alkinen wie Hexafluor-2-butin, Tolan oder Cyclooctin gut zugänglich ^{2,3,4}; die hochreaktiven Arine reagieren entsprechend mit Phosphaaromaten ^{4,5}. Vertreter der 1,4-Diphosphabarrelene (**2**) sind gleichfalls bekannt. Sie entstehen in einer weniger übersichtlichen Reaktionsfolge, wenn man Hexafluor-2-butin mit rotem Phosphor [\rightarrow 2,3,5,6,7,8-Hexa(trifluormethyl)-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octatrien] ^{6,7} oder o-Dichlorbenzol mit weissem Phosphor (\rightarrow 1,4-Diphosphatriptycen) ⁸ im Beisein geeigneter Katalysatoren erhitzt.



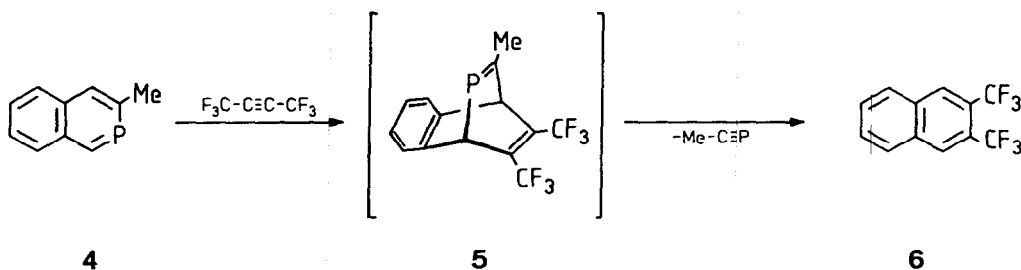
1



2



3



4

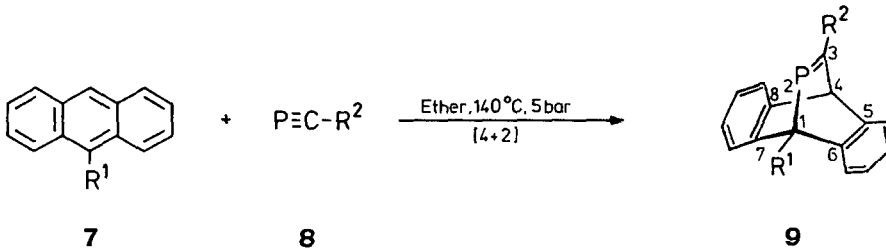
5

6

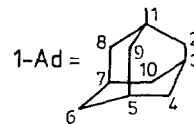
Im Gegensatz dazu sind Phosphabarrelene des Typs **3**, die $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor besitzen, bisher unbekannt. Der Versuch, ein solches bicyclisches Phosphaalken durch [4+2]-Cycloaddition von Hexafluor-2-butin an das Phosphanaphthalin **4** aufzubauen, scheiterte vermutlich an den drastischen Reaktionsbedingungen (250°C in der Gasphase bzw. 115-150°C in Lösung): Das sicher primär gebildete Zielmolekül **5** geht unter diesen Bedingungen Cycloreversion zu Ethylidindiphosphan und dem Naphthalinderivat **6** ein ⁹. Wir berichten in dieser Mitteilung über erste stabile 2-Phosphabarrelene (**3**). Sie beanspruchen auch deshalb Aktualität, weil im Gegensatz

zu offenkettigen Phosphaalkenen ^{10,11} unser Wissen über cyclische, nicht aromatische Vertreter dieser Stoffklasse recht bescheiden ist ^{12,13,14}.

Setzt man die Anthracene **7a-c** mit den Phosphaalkinen **8a**¹⁵ und **b**¹⁶ in Ether bei 140°C (Druckgefäß!) um, so erhält man die gesuchten 2-Phosphabarrelene **9a-d** (65-91%, Ausnahme **9d**: 28%) als farblose kristalline Verbindungen. Auch Diels-Alder-Reaktionen von α -Pyronen, Cyclopentadienen und von Cyclohexa-1,3-dien mit **8a** laufen nur bei Temperaturen $\geq 110^\circ\text{C}$ ab ¹⁴. Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert schon unter wesentlich mildereren Bedingungen mit **7a** ¹⁷.



7	a	b	c	8	a	b	9	a	b	c	d
R ¹	H	Me	Ph	R ²	^t Bu	1-Ad	R ¹	H	H	Me	Ph
							R ²	^t Bu	1-Ad	^t Bu	^t Bu



In den Massenspektren zeigen die 2-Phosphabarrelene **9a-d** schwache Molpeaks (1-19%). Basispeak ist in jedem Fall das Fragment $\text{M}^+ - \mathbf{8}$; das komplementäre Bruchstück $\text{M}^+ - \mathbf{7}$ ist gleichfalls vorhanden. Beides zusammen zeigt die Reversibilität der Bildungsreaktion an. Das Phosphaalken-Strukturinkrement von **9a-d** gibt sich unzweideutig im ³¹P-NMR- ($\delta = 230.2-246.4$ ppm) sowie im ¹³C-NMR-Spektrum [$\delta = 224.7-226.9$ ppm, ¹J(P,C) = 45.3-47.3 Hz] zu erkennen. Die entsprechenden Absorptionen des strukturell vergleichbaren 3-tert-Butyl-2-phosphabicyclo-[2.2.2]octa-2,5-diens liegen bei $\delta = 225.6$ (Phosphor) und 224.1 ppm (Kohlenstoff C-3) mit einer P-Kopplung von 42.9 Hz ¹⁴. Schließlich seien noch die ¹³C-Resonanzen der Brückenkopf-Kohlenstoffe C-1 [$\delta = 54.4-66.0$ ppm, ¹J(P,C) = 36.1-43.0 Hz] und C-4 erwähnt [$\delta = 57.1-59.6$ ppm, ²J(P,C) = 6.2-11.3 Hz], die leicht anhand der Größe der Aufspaltung durch den Phosphor identifiziert werden können. Weitere spektroskopische Daten können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR- sowie MS-Daten der 2-Phosphabarrelene

9a^[a]: 91% farblose Kristalle vom Schmp. 134°C.

¹H-NMR(CDC₃): $\delta = 1.20$ [d, 9H, ⁴J(P,H) = 1.8 Hz, ^tBu], 5.43 [d, 1H, ²J(P,H) = 21.3 Hz, 1-H], 5.68 [d, 1H, ³J(P,H) = 2.7 Hz, 4-H], 6.9-7.3 (m, 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 29.1$ [dq, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 13.5$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 129.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.8 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 14.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 54.5 [dd, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 39.4$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 128.0$ Hz, C-1], 58.8 [dd, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 11.3$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 126.0$ Hz, C-4], 123.3 - 124.8 (m, Aromaten-C), 143.8 [d, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 3.6$ Hz, C-5/C-8], 144.5 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 9.9$ Hz, C-6/C-7], 225.7 [d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 47.3$ Hz, C-3].

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 230.2$.

MS(70eV): m/e (%) = 278 ($5, \text{M}^+$), 221 ($5, \text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 178 ($100, \text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{P}$), 100 ($2, \text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$), 76 ($7, \text{C}_6\text{H}_4$), 57 ($11, \text{C}_4\text{H}_9$).

9b [a]: 65% farblose Kristalle vom Schmp. 131°C .

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.6$ - 2.1 (m, 15H, Ad-H), 5.50 [d, 1H, $^2\text{J}(\text{P,H}) = 21.0$ Hz, 1-H], 5.80 [d, 1H, $^3\text{J}(\text{P,H}) = 3.0$ Hz, 4-H], 6.9 - 7.1 und 7.2 - 7.4 (m, 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 28.2$ [d, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 129.1$ Hz, Ad-C-3,5,7], 36.6 [t, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 122.1$ Hz, Ad-C-4,6,10], 41.5 [dt, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 13.5$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 118.6$ Hz, Ad-C-2,8,9], 43.2 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 14.1$ Hz, Ad-C-11], 54.7 [dd, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 39.5$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 143.0$ Hz, C-1], 57.1 [dd, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 10.7$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 139.3$ Hz, C-4], 123.6 - 124.9 (m, Aromaten-C), 144.3 [d, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 4.6$ Hz, C-5/C-8], 144.8 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 10.4$ Hz, C-6/C-7], 226.7 [d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 46.3$ Hz, C-3].

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 233.9$.

MS(70eV): m/e (%) = 357 ($1, \text{M}^+$), 220 ($0.1, \text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 178 ($100, \text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$ bzw. $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{P}$), 135 ($1, \text{C}_{10}\text{H}_{15}$).

9c [a]: 87% farblose Kristalle vom Schmp. 136°C .

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.24$ [d, 9H, $^4\text{J}(\text{P,H}) = 1.8$ Hz, tBu], 2.41 [d, 3H, $^3\text{J}(\text{P,H}) = 16.0$ Hz, 1-Me], 5.68 [d, 1H, $^3\text{J}(\text{P,H}) = 2.7$ Hz, 4-H], 6.9 - 7.3 (m, 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 16.8$ [dq, $^2\text{J}(\text{P,H}) = 28.6$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 127.6$ Hz, 1- CH_3], 29.0 [dq, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 14.9$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 124.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.9 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 16.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 54.4 [d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 36.3$ Hz, C-1], 59.4 [dd, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 6.2$ Hz, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 132.7$ Hz, C-4], 119.4 - 126.5 (m, Aromaten-C), 146.4 (s, C-5/C-8), 146.5 (s, C-6/C-7), 226.9 [d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 47.1$ Hz, C-3].

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 246.4$.

MS(70eV): m/e (%) = 292 ($19\%, \text{M}^+$), 277 ($5, \text{M}^+ - \text{CH}_3$), 235 ($27, \text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 220 ($8, \text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$), 192 ($100, \text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{P}$), 177 ($13, \text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{P} - \text{CH}_3$), 100 ($2, \text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_9 - \text{CH}_3$), 57 ($6, \text{C}_4\text{H}_9$).

9d [a]: 28% farblose, nicht ganz analysenreine Kristalle, deren Schmp. nicht bestimmt wurde.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.18$ [d, 9H, $^4\text{J}(\text{P,H}) = 1.8$ Hz, tBu], 5.70 [d, 1H, $^3\text{J}(\text{P,H}) = 2.7$ Hz, 4-H], 6.7 - 8.4 (m, 13H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 29.1$ [d, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 12.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.3 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 15.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 59.6 [d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 9.1$ Hz, C-4], 66.0 [d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 43.0$ Hz, C-1], 123.3 - 146.5 (m, Aromaten-C), 224.7 [d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 45.3$ Hz, C-3].

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 234.7$.

MS(70eV): m/e (%) = 354 ($5, M^+$), 297 ($13, M^+ - C_4H_9$), 254 ($100, M^+ - C_5H_9P$), 220 ($4, M^+ - C_4H_9 - C_6H_5$), 177 ($13, M^+ - C_5H_9P, -C_6H_5$), 100 ($5, M^+ - C_{14}H_9 - C_6H_5$), 77 ($4, C_6H_5$), 57 ($31, C_4H_9$).

[a] 1H - und ^{13}C -NMR: Tetramethylsilan als interner Standard; ^{31}P -NMR: 85proz. Phosphorsäure als externer Standard.

Arbeitsvorschrift für 9a: Die Suspension aus 1.0 g (5.6 mmol) **7a** und 0.6 g (6.0 mmol) **8a** ¹⁵ in 10 ml wasserfreiem Ether wird in einem Druck-Schlenkrohr mit Schraubverschluß und seitlichem Hahnansatz unter 5bar Argondruck 3 Tage bei 140°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird nicht umgesetztes **7a** über eine G3-Fritte abgetrennt und das Filtrat i.Vak. eingengt. Ausb. 1.4 g (91%) **9a** als farblose Kristalle vom Schmp. 134°C. **9b**: 6 Tage, **9c**: 3 Tage, **9d**: 10 Tage Reaktionszeit bei sonst vergleichbarer Aufarbeitung. Im Falle von **9b** wird nicht umgesetztes **7a** durch Sublimation bei 60°C/10⁻³ Torr abgetrennt.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur und Fußnoten:

1. Ungewöhnlich koordinierte Phosphorverbindungen 26; 25. Mitteilung: F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99(1987), im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 26(1987), im Druck.
2. G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* 80(1968)702; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7(1968)733.
3. A. J. Ashe, M. D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 94(1972)7596.
4. G. Märkl, K. H. Heier, *Tetrahedron Lett.* (1974)4369.
5. G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* (1971)1249.
6. C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* 82(1960)1515.
7. C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 83(1961)3432.
8. K. G. Weinberg, E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* 93(1971)1801.
9. T. C. Klebach, L. A. M. Turkenburg, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* (1978)1099.
10. Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93(1981)771; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 20(1981)731.
11. Übersicht: B. Weber, M. Regitz, in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, S.28ff, Thieme, Stuttgart 1982.
12. Ein 1,3-Diphospha-1-cyclobuten: R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116(1983)938.
13. 2-Dewar-Phosphinine: J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98(1986)265; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25(1986)280.
14. Ein 2-Phosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien: W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch.* 41b(1986)931.
15. G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* 36b(1981)16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120(1987), im Druck.
16. T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* (1986)31.
17. O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* 486(1931)191.

(Received in Germany 23 June 1987)