

Zur Umsetzung von Diphenylketen mit tert-Butylphosphaethin Bildung eines 1-Phosphanaphthalins

G. Märkl* und A. Kallmünzer

Institut für Organische Chemie der Universität D-8400 Regensburg, Universitätsstraße 31

H. Nöth und K. Pohlmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität D-8000 München, Meiserstr.

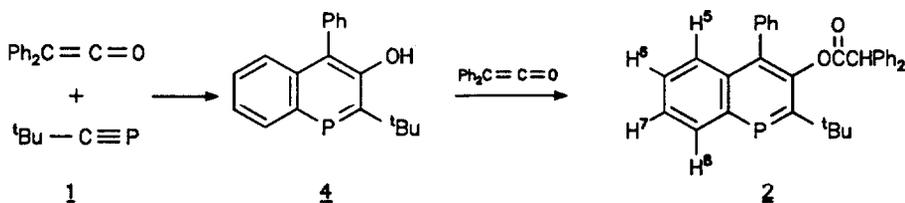
Summary: Tert-butylphosphaethyne reacts with diphenylketene at 100 °C to give the 2-tert-butyl-3-hydroxy-4-phenyl-1-phosphanaphthalene acylated at the phenolic OH by diphenylketene.

Das ungewöhnliche Cycloadditionspotential des tert-Butylphosphaethins **1** reicht von (2+1), (2+2) und (3+2) bis zu (4+2)-Cycloadditionen, en- und Homo-Diels-Alder-Reaktionen wurden ebenso beobachtet wie thermischen Autocycloadditionen (Cyclooligomerisierungen) [1]. Die Übergangsmetallkomplex-katalysierten Cyclooligomerisierungen erweitern diese Palette nochmals [2].

Wir berichten über die Umsetzung von Diphenylketen mit tert-Butylphosphaethin **1**, die dieses vielfältige Bild um eine weitere Facette bereichert.

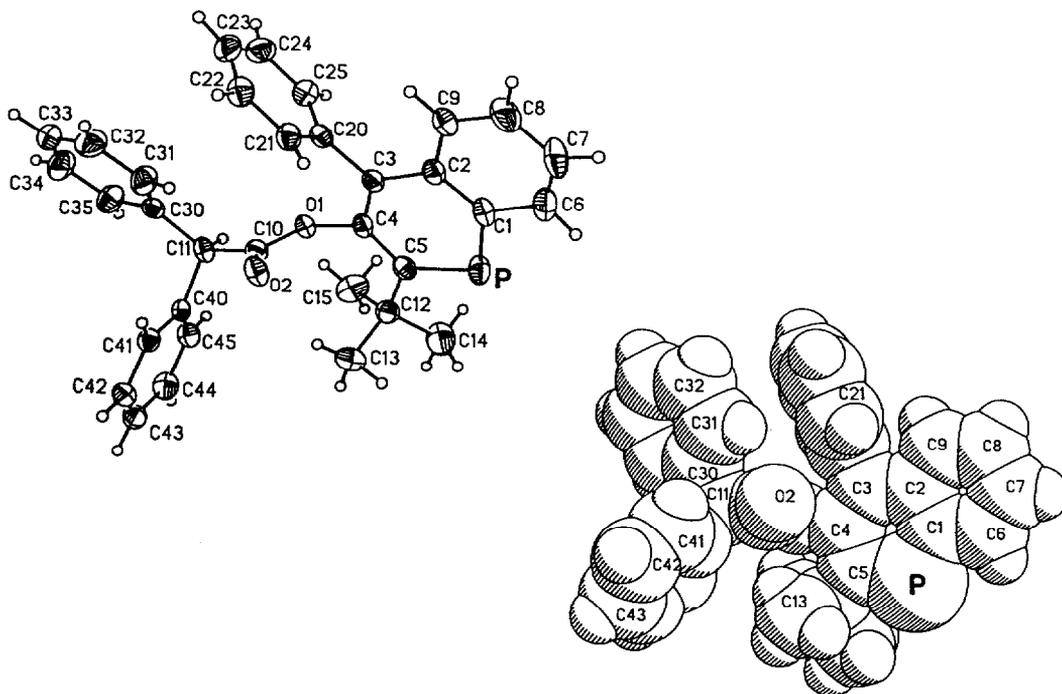
Bei 100 °C in abs. Toluol im Bombenrohr (Reaktionszeit 48 h) entsteht ein Reaktionsgemisch, dessen chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel 60, Benzol/Petrolether 3/2) als Hauptprodukt eine farblose, kristalline Verbindung **2**, Schmp. 158-161 °C (aus Benzol/Petrolether) liefert, daneben entsteht in geringer Menge ein gelbes, kristallines Produkt **3**, Schmp. 92-94 °C (aus Methanol).

Das Massenspektrum weist **2** als Addukt von einem Mol **1** mit 2 Mol Keten aus. Nach den übrigen spektroskopischen Befunden und der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) [3] liegt in **2** der Diphenyllessigsäureester von 2-tert-Butyl-3-hydroxy-4-phenyl-1-phosphanaphthalin **4** vor:



2, Schmp. 158-161 °C (aus Benzol/Petrolether/Acetonitril), farblose Kristalle, Ausb. 25%; **MS** (70ev), $m/z = 488$ (M^+ , 20%); 294 ($[M-Ph_2C=C=O]^+$, 80%); 279 ($[294-CH_3]^+$, 2%); 167 ($[Ph_2CH]^+$, 100%); 152 ($[Ph_2C_2H_4]^+$, 15%). **¹H-NMR** ($CDCl_3$, 250 MHz), 8.35 ppm (m, H-8); 6.93-6.97 (m, 2H, H-6, H-7); 7.14-7.44 (m, 16H, H-5, Ph); 4.52 (s, 1H, Ph_2CH-); 1.34 (d, $^4J(P,H) = 2.6$ Hz, 9H, tBu); **IR** (KBr): $\nu(C=O) = 1750\text{ cm}^{-1}$; **³¹P-NMR** (101 MHz, $CDCl_3/CHCl_3$): $\delta = 208.9$ ppm;

Abb. 1 Röntgenstruktur von **2** [3]:

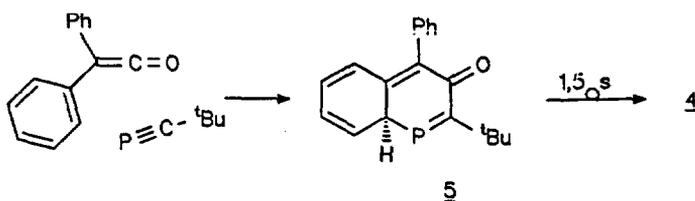


Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel:

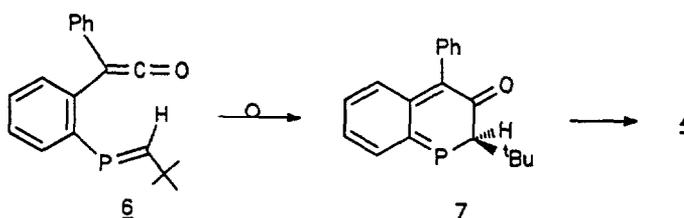
P/C-1 1.746(5); P/C-5 1.720(4); C-1/C-2 1.408; C-2/C-3 1.434, C-3/C-4 1.371; C-4/C-5 1.409; C-1/C-6 1.431; C-6/C-7 1.338; C-7/C-8 1.374; C-8/C-9 1.353; C-9/C-2 1.411; C-5/C-12 1.532; C-4/O-1 1.425; C-3/C-20 1.491; C-1/P/C-5 103.3° (2).

Für die Bildung von **4**, das durch Diphenylketen zu **2** verestert wird, bieten sich 2 Reaktionsmechanismen an.

Für die Diels-Alder-Reaktion an eine Styroleinheit des Ketens zu **5**, der sich eine 1,5s-H-Verschiebung anschließt, gibt es in der Literatur der Diels-Alder-Reaktion mit Alken-Dienophilen zahlreiche Beispiele [4], direkte Analogien der (4+2)-Cycloaddition von Alkendienophilen und Alkindienophilen an Diphenylketen sind unseres Wissens aber nicht beschrieben worden:



Nachdem bekannt ist, daß **1** auch als Enophil in en-Reaktionen fungieren kann [5] kann eine einleitende Insertionsreaktion in die o-ständige CH-Bindung eines Phenylrestes im Diphenylketen zu **6**, der sich eine elektrocyclische Reaktion zu **7** anschließt, nicht ausgeschlossen werden:



Eine mechanistische Verwandtschaft zu den von K. H. Dötz u. Mitarb. beschriebenen [6] Umsetzungen von 2-Arylmethoxycarbenkomplexen mit tert-Butylphosphaethin zu 3-Hydroxyphosphaphenanthrenen ist offenkundig, auch hier wird als Zwischenstufe eine Phosphabutadien-Keten-Struktur ähnlich **6** angenommen.

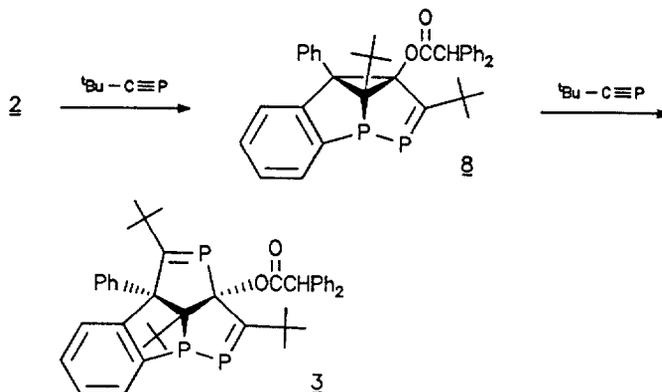
Bei der zweiten, in geringer Ausbeute isolierten Verbindung **3** handelt es sich um ein ungewöhnliches Produkt aus 2 Mol Keten und drei Mol Phosphaethin **1**.

MS (70ev), $m/z = 688$ (M^+ , 10%); 494 ($[M - Ph_2C=C=O]$, 90%); 488 ($[M - 2tBuC \equiv P]^+$, 30%); 479 ($[494 - CH_3]^+$, 20%); 294 ($[488 - Ph_2C=C=O]^+$, 100%); 194 ($[Ph_2C=C=O]^+$, 80%);

IR (KBr) $\nu(C=O) = 1800 \text{ cm}^{-1}$; **^{31}P -NMR** ($CDCl_3$), P^1 : $\delta = +271.17$ ppm (d, $J(P^1/P^3) = 34.35$ Hz); P^2 : $\delta = +242.30$ ppm (d, $J(P^2/P^3) = 471.90$ Hz); P^3 : $\delta = +73.22$ (m, $J(P^3/P^2) = 470.88$ Hz).

Aus unserer Kenntnis über die Umsetzungen von tert-Butylphosphaethin mit 1,3 λ^3 -Azaphosphininen [5b], mit 1,3 λ^3 -Azaarsininen [7] und mit Tetrazindicarbonsäureestern [8] nehmen wir eine einleitende (3+2)-Cycloaddition von tert-Butylphosphaethin an das λ^3 -Phosphanaphthalin **2** zu einem Benzodiphospha-semibullvalen **8** an, der sich unter Öffnung des 3-Rings eine nochmalige (3+2)-Cycloaddition von tert-Butylphosphaethin zu dem Benzo-triphosphatriquinazen **3** anschließt. Heterotriquinazene wurden sowohl bei der Umsetzung von 1,3 λ^3 -Azaarsininen wie von Tetrazindicarbonsäureestern mit tert-Butylphosphaethin als Zwischenstufen postuliert.

Die $\delta(^{31}P)$ -Werte sprechen für zwei $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkeneinheiten [9] und ein tert-Phosphin, das sich in einer spezifischen stereochemischen Umgebung befindet [10]; die beobachteten P/P-Kopplungen sind plausibel [9].



Literatur

- [1] M. Regitz in "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Georg Thieme Verlag 1990, S. 58-89.
- [2] P. Binger in "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Georg Thieme Verlag 1990, S. 90 - 128.
- [3] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Siemens R3m/V, Graphitmonochromator $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}$, $M = 488.5$; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe: $\text{P}2_1/c$; Gitterkonstanten, $a = 23.205(4)$, $b = 5.8530(10)$, $c = 19.429(5)$, $\beta = 100.63(2)^\circ$; $V = 2593.8(10) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 1.251 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $F(000) = 1032$; Datensammlung: Einkristall: $0.3 \times 0.2 \times 0.55 \text{ mm}$, ω -scan, 2θ -Bereich $3 - 45^\circ$, h $0/26$, k $0/0$, l $-20/20$; 4170 gemessene Reflexe, davon 3589 unabhängig (R int. = 2,69%); beobachtete Reflexe 2309 ($I > 3.0\sigma(I)$); Absorptionskorrektur N/A;
 Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXTL PLUS (VMS)), 326 LS-Parameter; Restelektronendichte max. $+0.21$, -0.25 \AA^{-3} ; $R = 0.0562$, $R_w = 0.0504$, GOF 1.45, shift/esd: 0.001 (max), 0.000 (mean) Weitere Einzeleinheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55859 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Siehe z.B. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band I, Verlag Chemie 1963 S. 254 ff.
- [5] a) M. Regitz, U. Annen, unveröffentlichte Ergebnisse 1988;
 b) G. Märkl, S. Dietl, M.L. Ziegler, B. Nuber, Angew. Chem. **100** (1988) 428, Angew. Chem. Int.Ed.Engl. **27** (1988) 389.
- [6] K.H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, Angew. Chem. **100** (1988) 725; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. **27** (1988) 713; K.H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, J. Chem.Soc., Chem.Comm. **1989**, 788.
- [7] G. Märkl, S. Dietl, M.L. Ziegler, B. Nuber, Angew. Chem. **100** (1988) 720; Angew. Chem. Int.Ed.Engl. **27** (1988) 709.
- [8] G. Märkl, S. Dietl, Tetrahedron Lett. **29** (1988) 5867.
- [9] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, Phosphorus Sulfur **23** (1986).
- [10] siehe z.B. L.D. Quin, K.C. Caster, J.C. Kisalus, K.A. Mesch, J.Am.Chem.Soc. **106** (1984) 7021; L.D. Quin, F.C. Bernhardt, Magn. Reson. Chem. **23** (1985) 929; B.E. Mann, J.Chem.Soc. Perkin Trans. **2** (1972) 30.

(Received in Germany 28 November 1991)