

1,3-Benzodiphosphole; ein Beitrag zur Chemie benzokondensierter 1,3-Elementphosphole *

K. Issleib *, H. Schmidt und E. Leissring

Sektion Chemie der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, DDR-4010 Halle
 (Eingegangen den 22. Mai 1989)

Abstract

The reaction of $R(C=O)Cl$ with $1,2-(Me_3SiLiP)_2C_6H_4$ (**1**) ends in formation of 2-organo-substituted 1,3-benzodiphosphole anions, $1,2-C_6H_4P_2 > C-R^-$ (**2–5**) which can be stabilized as η^1 - or η^5 -coordinated moieties. Whereas the interaction of **5** ($R = t-Bu$) with C-electrophiles (EtBr, $R(C=O)Cl$) results in stable 1,3-benzodiphospholes, with HCl, Me_3SiCl or Ph_2PCl the primarily formed heterocycles of this type migrate in a [1,2]-substituent shift. ^{31}P NMR data of the compounds prepared are discussed. The results suggest a nonaromatic character of 1,3-benzodiphospholes.

Zusammenfassung

2-Organo-substituierte 1,3-Benzodiphosphol-Anionen $1,2-C_6H_4P_2 > C-R^-$ (**2–5**) werden durch Umsetzung von $R(C=O)Cl$ mit $1,2-(Me_3SiLiP)_2C_6H_4$ (**1**) erhalten. Durch Komplexbildung können diese Anionen sowohl η^1 - als auch η^5 -koordiniert stabilisiert werden. Die Reaktion von **5** ($R = t-Bu$) mit C-Elektrophilen (EtBr, $R(CO)Cl$) führt zu stabilen 2-*t*-Bu-1,3-Benzodiphospholen, mit HCl, Me_3SiCl oder Ph_2PCl werden ebenfalls Heterocyklen dieses Typs erhalten, die aber einer [1,2]-Substituentenverschiebung unterliegen. Reaktivität und NMR-spektroskopische Daten legen einen nichtaromatischen Charakter der 1,3-Benzodiphosphole nahe.

Einleitung

1,3-Benzo-element-phosphole, $1,2-C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup P \\ \diagdown E \end{array} C-R$ (mit $E = NR, O, S$), können als aromatisch stabilisierte 10π -Elektronensysteme aufgefaßt werden [1,2]. Insbesondere die intensiv charakterisierten 1,3-Benzazaphosphole zeichnen sich durch große Stabilität und eine nur geringe Reaktivität aus.

* Herrn Professor Dr. Günther Wilke zu seinem 65. Geburtstage gewidmet.

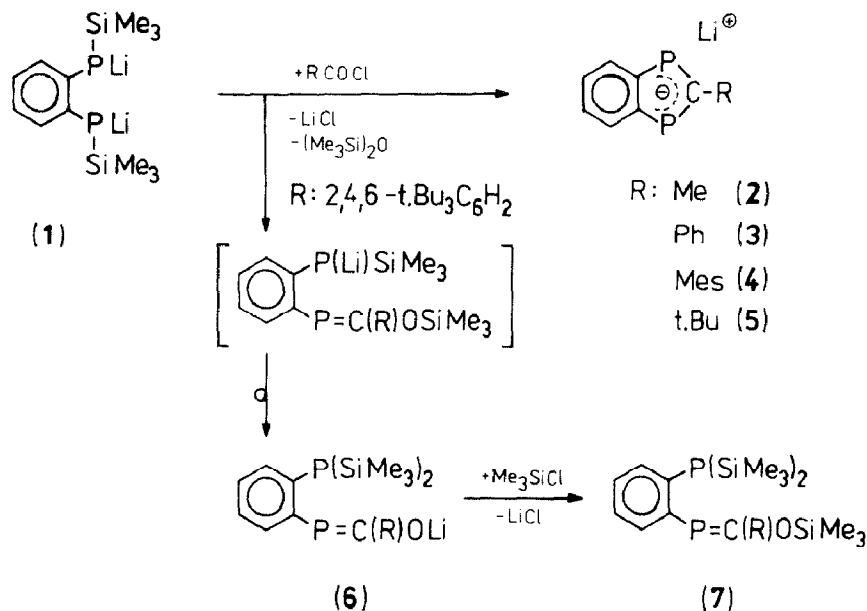
Für 2-Amino-substituierte 1,3-Benzodiphosphole ($E = PR'$, $R = NR'_2$) wird nach NMR-Untersuchungen nur eine schwache Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am σ^3 -Phosphor und dem 8π -Elektronensystem der $C_6H_4-P=CR$ -Substruktur erwartet [3]. Über die Reaktivität dieser Heterocyclen ist wenig bekannt.

In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung von 2-Organo-1,3-benzodiphosphol-Anionen, deren Reaktion mit Elektrophilen zu 1,3-Benzodiphospholen und die NMR-spektroskopische Charakterisierung beider Verbindungsklassen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

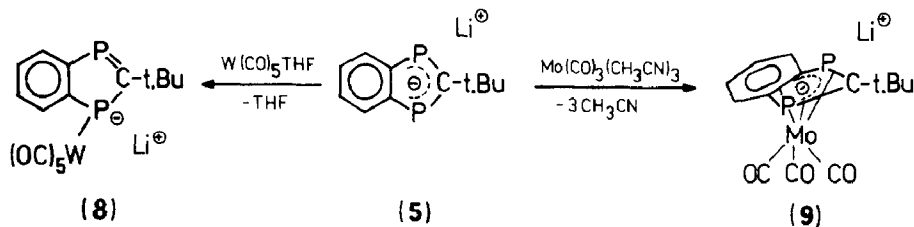
Zu in 2-Position donorsubstituierten 1,3-Benzodiphospholen gelangt man durch Kondensation von Alkalimetallderivaten des 1,2-Diphosphinobenzols mit Carbeniumsalzen [3] oder Heterokumulenen [4,5]. 1,2-Bis(lithio-trimethylsilyl-phosphino) benzol (**1**) reagiert mit Carbonsäurechloriden zu 2-Organo-1,3-benzodiphosphol-Anionen. In Abhängigkeit vom Raumanspruch des Restes R des Säurechlorids läßt sich diese Reaktion folgendermaßen unterteilen. Acetyl- und Benzoylchlorid kondensieren mit **1** zu den 1,3-Benzodiphosphol-Anionen **2** und **3**, die aber nach kurzer Zeit Folgereaktionen unterliegen. Die in Lösung stabileren Anionen **4** und **5** dieses Typs werden bei Einsatz von Pivaloyl- oder Mesitylcarbonsäurechlorid erhalten (Schema 1).



Schema 1

2,4,6-Tri(*t*-butyl)benzencarbonsäurechlorid bildet mit **1** nach Transsilylierung ein offenkettiges 1,3-Oxaphosphaallyl-Anion, **6**. Hier unterbleibt der Cyclisierungsschritt wegen der sterischen Abschirmung der P/C-Doppelbindung durch den sperrigen Benzylidensubstituenten. **6** reagiert mit Trimethylchlorsilan zum Phosphaalken **7** (Schema 1).

1,3-Benzodiphosphol-Anionen können, wie am Beispiel des 2-*t*-Butyl-substituierten Vertreters **5** näher untersucht wurde, als komplexstabilisierte Spezies in Substanz isoliert werden. Dabei fungiert **5** gegen W(CO)_5 als η^1 -Donor (zu **8**), mit der Mo(CO)_3 -Einheit wird der Ligand η^5 -koordiniert stabilisiert, wobei **9** gebildet wird.



Schema 2

Die Protonierung von **5** mit Ethanol gelingt nicht, ein etwas überraschendes Ergebnis, das allerdings auch für Phosphindol-Anionen gefunden wurde [6], und für beide "Phosphide" eine nur geringe Basizität signalisiert.

Mit etherischer HCl-Lösung wird zunächst **10** gebildet. Dieses 2-*t*-Butyl-substituierte 1*H*-1,3-Benzodiphosphol läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen, unterliegt aber einer 1,2-Substituentenverschiebung zu **11** (Schema 3). Dazu parallele Wanderungen der primär angreifenden Elektrophile werden auch bei Verwendung von Trimethylchlorsilan und Chlordiphenylphosphin gefunden.

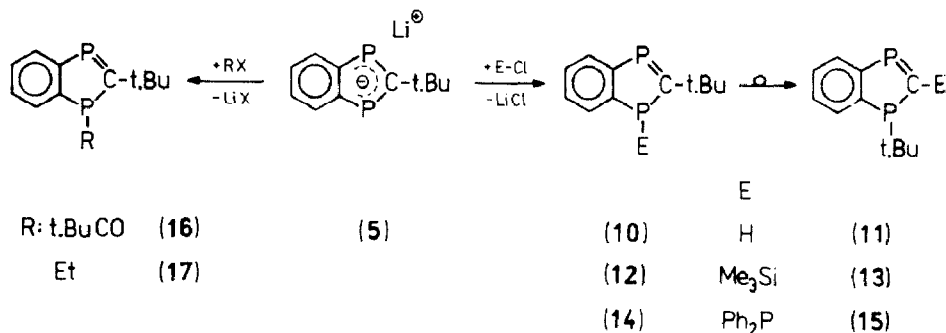
Allerdings können die 1,3-Benzodiphosphole **10–15** lediglich anhand ihrer ^{31}P -Resonanzen charakterisiert werden, da die Verbindungen in Lösung Folgereaktionen unterliegen.

Mit den C-Elektrophilen Ethylbromid oder Pivaloylchlorid unterbleibt diese Umlagerung, die stabilen 1-Organoderivate **16** und **17** können isoliert werden.

1,3-Benzodiphosphole wie **17** weisen mit der P/C-Doppelbindung ein reaktionsfähiges Zentrum auf. Im Unterschied zu 1,3-Benzazaphospholen erfolgt leicht elektrophiler Angriff (HCl, MeOH), wobei der anionische Rest am Phosphor angelagert wird (Schema 4). Interessanterweise verläuft diese elektrophile Addition an die $\text{P}=\text{C}$ -Bindung weitgehend stereospezifisch, wobei trotz der drei chiralen Zentren in den 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-benzodiphosphol-Derivaten **18** und **19** lediglich zwei Diastereomere für die HCl-Anlagerung und nur eine Form von **19** erhalten werden. Beide Additionsprodukte sind aber nur kurzzeitig beständig.

Mit 1,4-Diphenylbutadien reagiert **17** in einer Diels-Alder-Reaktion zum schwerlöslichen **20**.

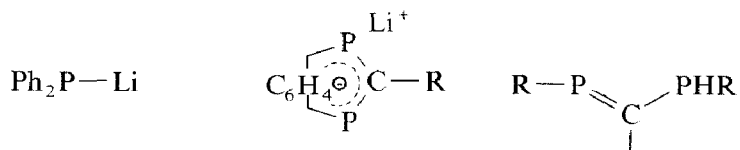
Ist ein alternativer Angriff des eingesetzten Elektrophils an den unterschiedlich koordinierten Phosphoratomen in **17** möglich, erweist sich allerdings der σ^3 -Phosphor als das nukleophilere Zentrum, wie die Schwefelung zu **21** und die Anlagerung an W(CO)_5 zu **22** zeigen (Schema 4).



Schema 3

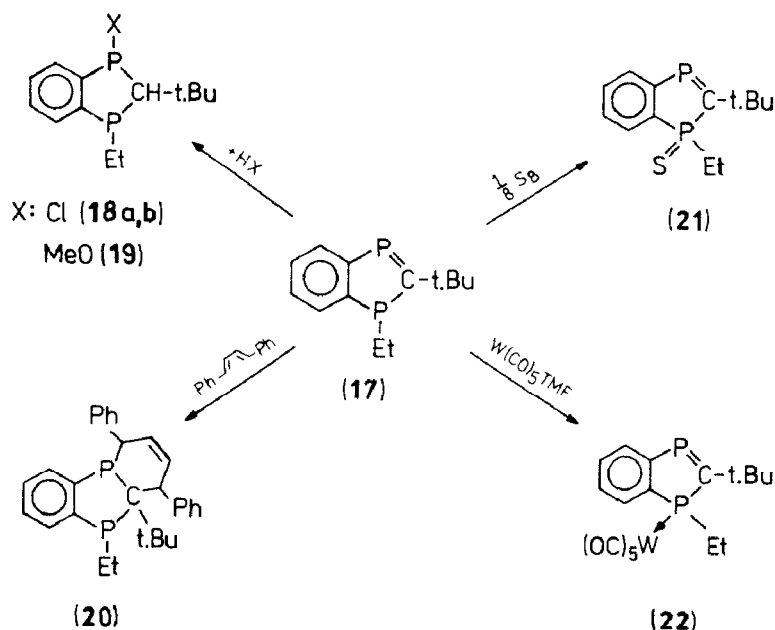
NMR-Untersuchungen

Die 1,3-Benzodiphosphol-Anionen 2–5 zeigen in der ^{31}P -NMR für beide P-Atome ein gemeinsames Resonanzsignal (Tab. 1), dessen Lage nahe dem arithmetischen Mittel der Signallagen von Diphenyl-lithium-phosphid und nichtdonor-stabilisierten phosphinosubstituierten Phosphaalkenen gefunden wird:



$$\delta \text{ (ppm)}: -12.4 [7] + 145 \dots + 153 \quad + 230 \dots + 279 [8]$$

Vergleichbare Signalmittelungen zwischen Phosphaalken- und Phosphidphosphor sind auch von den anderen Verbindungen dieses Typs bekannt [4,9].



Schema 4

Durch η^1 -Koordination an $W(CO)_5$ werden erwartungsgemäß für σ^2 - und σ^3 -Phosphor stark differierende Resonanzlagen gefunden. Offenbar vermag aber der am Metallzentrum koordinierte anionische Phosphor als π -Donator mit der $P=C$ -Bindung zu agieren, was sich in einer relativen Hochfeldverlagerung des zweifach koordinierten Phosphors (verglichen mit der in **17**) bemerkbar macht. Von sandwichartig an Metallfragmente koordinierten Phosphorinen [10] ist eine große negative Koordinationsverschiebung geläufig. Auch das an $Mo(CO)_3$ π -gebundene Anion **5** in **9** weist eine derartige Hochfeldverlagerung auf ($\Delta\delta$ 5/9: -126 ppm).

In den 1,3-Benzodiphospholen **10–17** werden stark differierende Verschiebungen für zwei- und dreifach koordinierten Phosphor registriert. Während 2-Amino-substituierte 1,3-Benzodiphosphole Signallagen um $+110 \cdots +175$ ppm für den σ^2 -Phosphor aufweisen, zeigen die hier beschriebenen Derivate Resonanzen um $263 \cdots 294$ ppm für diesen Phosphor. Der sich deutlich abzeichnende Einfluß von π -Donorsubstituenten auf die ^{31}P -NMR-Lage des zweifach koordinierten Phosphors ist hinlänglich erörtert [11]. Die beobachtete Tieffeldverlagerung bei Ersatz einer Aminogruppe durch den *t*-Butylrest in 2-Stellung der 1,3-Benzodiphosphole signalisiert auch, daß das freie Elektronenpaar am σ^3 -Phosphor kaum stabilisierend mit dem 8π -Elektronenfragment wechselwirkt. Gegen eine merkliche Wechselwirkung in diesem Sinne spricht auch, daß mit der Oxydation von **17** zum 1-Sulfid **21** die ^{31}P -Verschiebung des σ^2 -P-Atoms nur geringfügig verändert wird.

Typisch für die beobachtete [1,2]-Substituentenverschiebung für das Isomerenpaar **10/11** ist das Verschwinden der $^1J(P/H)$ -Kopplung und die, durch die *t*-Butylsubstitution bedingte Tieffeldverlagerung des σ^3 -Phosphors, die auch für das Isomerenpaar **12/13** gefunden wird. Mit Übergang von **14** nach **15** wird das ursprünglich beobachtete ABX- zu einem AMX-Dreispinsystem.

Tabelle 1

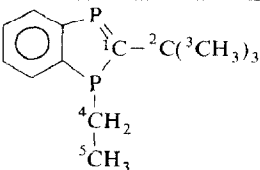
^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **1–22** (δ in ppm (Multiplizität) $J(P/P)$ in Hz) ^a

Nr.:	1	2	3	4	5	6
	-150.3	153.4	151	152	145.1	$+73(d)$ $-134(d)98.5$
	7	8	9	10	11	12
	$+136.5(d)$	176.8	19.1	$263.1(d)$	$288.7(d)$	$265(d)$
	$-145.7(d)$	18.7		$-84.9(dd)$	$55.6(d)$	$-1(d)$
	81.9	186.9^b		$23.3; 210^c$	14.7	24.6
	13	14		15	16	17
	$271(d)$	$270(X); 33(A); 8.9(B)$		$285.7; 81.8$	$294(d)$	$270(d)$
	$31(d)$	$J(AB): 350; J(BX): 9;$		$-15.6; (AMX)$	$37.8(d)$	$29.6(d)$
	9.8	$J(AX): 26.6$		breit	17.1	9.7
	18(a)	18(b)	19	20	21	22
	$132.2(d)$	$125.8(d)$	$150.3(d)$	27.1	$274.6(d)$	$292.7(d)$
	$13.7(d)$	$7.6(d)$	$4.3(d)$	24.8	$65.6(d)$	$37.9(d)$
	19.8	20.1	20.1	$J(AB)10.4$	53.2	44.4 217.2^b

^a Für Diphosphorverbindungen mit unterschiedlich koordinierten P-Atomen: (σ^2 -P)(M) (σ^3 -P)(M) $J(P/P)$. ^b $^1J(P/W)$. ^c $^1J(P/H)$.

Tabelle 2

Aliphatenteil des ^{13}C -NMR-Spektrums von **17** (δ in ppm(M)) $J(\text{P}/\text{C})$ in Hz)

	C(1)	213.9(dd) 52.5, 40.1
	C(2)	40.7(dd) 25.3, 15.9
	C(3)	34.5(dd) 13, 6.3
	C(4)	14.5(dd) 25.1, 9.7
	C(5)	8.5

Das Ausbleiben der [1,2]-Wanderung an **16** und **17** kann auch aus den ^{13}C -NMR-Daten des Aliphatenteils abgeleitet werden, wie in Tab. 2 für **17** näher aufgeführt ist.

Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten werden in Schlenk-Arbeitstechnik unter Argon-Schutzgas durchgeführt.

1,3-Benzodiphosphol-Anionen (2–5)

Zu etwa 1 g 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]benzol [4], gelöst in ca. 50 ml THF, werden unter Rühren bei -78°C 2.2 Äquivalente Lithiumbutyl getropft. Man rührt 2 h im Kältebad, läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen und setzt zur Lösung des so erhaltenen Diphosphids **1** 0.95 Äquivalente des jeweiligen Carbonsäurechlorids in etwa 50 ml THF zu. Die ^{31}P -NMR-Charakterisierung zeigt die Bildung von **2–5** an (Tab. 1). Während die THF-Lösungen von **4** und **5** über Tage beständig sind, kommt es bei den 1,3-Benzodiphosphol-Anionen **2** und **3** zu Folgereaktionen, (^{31}P -Verschiebung $\rightarrow$ um 0 ppm).

[2-Bis(trimethylsilyl)phosphino-phenyl]-[1-trimethylsiloxy-{2,4,6-tri(*t*-butyl)benzyliden}]-phosphin (**7**) über das nicht isolierte 1,3-Oxaphosphaallyl-Anion (**6**)

1.5 g 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]benzol, (3.49 mmol), in 75 ml THF gelöst, werden im Trockeneis-Kältebad (-78°C) unter Rühren mit 7.7 mmol (etwa 10% Überschuß) Lithiumbutyl metalliert. Nach 2 h tropft man bei Raumtemperatur zum Reaktionsansatz eine Lösung aus 1.1 g 2,4,6-Tri(*t*-butyl)benzolcarbonsäurechlorid (3.6 mmol) in 10 ml THF. Das so gebildete 1,3-Oxaphosphaallyl-Anion (**6**) wird spektroskopisch nachgewiesen. Durch Zugabe von 0.4 g Trimethylchlorsilan (3.7 mmol) entsteht daraus das Phosphaalken (**7**), das nach Abdestillieren der im Wasserstrahlvakuum flüchtigen Bestandteile in 30 ml Benzol aufgenommen wird. Filtration über eine Rohrfritte und anschließendes erneutes Einengen liefert ein honigfarbenes viskoses Öl (89.4% Ausbeute) $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{OP}_2\text{Si}_3$ (631.04), % P ber. (gef.) 9.82 (9.77).

Lithium-(η^1 -2-*t*-butyl-1,3-benzodiphospholato)-pentacarbonylwolfram (**8**)

Aus 1.3 g 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]benzol (3 mmol) und 6.6 mmol Lithiumbutyl-Lösung wird nach der oben gegebenen Vorschrift **5** dargestellt und ohne Isolierung mit einer Lösung aus $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ (1.1 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (3.1 mmol), 130 ml THF, 4 h Bestrahlung mit Hg-Lampe (66 ml CO)) versetzt. Man rührt über Nacht, engt auf 3 ml ein und sammelt die anfallenden orangefarbenen Kristalle auf

einer Fritte. (1.3 g, 80% Ausbeute); Schmp. 124–125 °C; $C_{16}H_{13}LiO_5P_2W$ (538) % P ber. (gef.) 11.51 (11.36). IR (Nujol): $\nu(CO)$: 1982, 1974, 1942 cm^{-1} .

*Lithium-(η^5 -2-*t*-butyl-1,3-benzodiphospholato)-tricarbonylmolybdän (9)*

Zu einer Lösung von **5** in THF, bereitet aus 1.2 g 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]benzol (2.8 mmol) in 100 ml THF tropft man eine Lösung aus 0.85 g $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ in 50 ml THF. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung nach dunkelbraun. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei 60 °C verbleibt ein viskoses Öl, das spektroskopisch charakterisiert wird. $C_{14}H_{13}LiMoO_3P_2$ (394.07) % P ber. (gef.) 15.72 (15.55) IR (Nujol): $\nu(CO)$: 2018, 1916, 1806, 1736 cm^{-1} .

1,3-Benzodiphosphole (10–17)

Zu einer nach der oben gegebenen Vorschrift bereiteten Lösung des 1,3-Benzodiphospholats (**5**) gibt man unter Außenkühlung mit Eis/Wasser 0.9 Äquivalente des jeweiligen Elektrophils. **10**, **12** und **14** müssen sofort ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, da sie der oben beschriebenen 1,2-Umlagerung unterliegen. Die umgelagerten 1,3-Benzodiphosphole **11**, **13** und **15** sind in Lösung beständiger, zersetzen sich aber auch im Verlauf mehrerer Stunden.

Auf **16** und **17** wird aufgearbeitet, indem der jeweilige Reaktionsansatz im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingengt wird. Nach Lösen der verbleibenden Öle in 30 ml Benzol wird filtriert, erneut zur Trockne eingedampft und die verbleibenden Rückstände im Hochvakuum fraktioniert.

16: 44% Ausbeute; Sdp. 113 °C/0.67 Pa; $C_{16}H_{22}OP_2$ (292.29) % P ber. (gef.) 21.19 (21.28). IR (Kap.) $\nu(CO)$: 1660 cm^{-1} .

17: 56.7% Ausbeute; Sdp. 123 °C/0.133 Pa; $C_{13}H_{18}P_2$ (236.22) % P ber. (gef.) 26.23 (26.1). MS: 236 (100%) M^+ , 208 (30%), 207 (30%), 194 (20%), 193 (20%), 147 (73%), 133 (21%), 115 (3%). UV (THF): 362 (> 2.6); 312 (Schulter), 268 (> 4) nm/lge.

2,3-Dihydro-1H-1,3-benzodiphosphole (18a,b) (19)

0.4 g 1,3-Benzodiphosphol (**17**) (1.7 mmol) werden in 5 ml Benzol gelöst und mit 1.5 mmol Methanol (THF-Lösung) bzw. etherischer Chlorwasserstoff-Lösung versetzt und sofort spektroskopiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum läßt sich die (fast quantitative) Bildung von **18** bzw. **19** nachweisen. Nach Stehen über Nacht sind die dabei beobachteten Signale allerdings zugunsten stark verbreiteter Signalberge nahe 0 ppm verschwunden. Eine Isolierung der kurzzeitig beobachteten Produkte gelang nicht.

*4a-*t*-Butyl-5-ethyl-1,4-diphenyl-4,4a-dihydro-1H-phosphorino-[1,2-*a*][1,3]benzodiphosphol (20)*

1.35 g **17** (5.7 mmol) und 1.2 g 1,4-Diphenyl-buta-1,3-dien (5.8 mmol) werden mit 10 ml Xylol über 40 h auf 135 °C erwärmt. Dabei entfärbt sich die anfangs schwach gelb gefärbte Reaktionslösung. Nach Abkühlen kristallisiert ein farbloser Feststoff aus, der aus viel Benzol umkristallisiert (Soxhlet) werden kann. **20** ist in allen gängigen organischen Solventien schwer löslich. (83.3% Ausbeute); Schmp. 211–213 °C; $C_{29}H_{32}P_2$ (442.5) % P ber. (gef.) 14.0 (14.4).

*2-*t*-Butyl-1-ethyl-1H-1,3-benzodiphosphol-1-sulfid (21)*

0.85 g des 1,3-Benzodiphosphols (**17**) (3.6 mmol) werden in 5 ml Benzol gelöst

und mit 0.12 g Schwefelblüte (3.7 mmol) versetzt. Man läßt den Ansatz vor Licht geschützt bei Raumtemperatur stehen, wobei der Schwefel langsam in Lösung geht. Nach ca. 4 Tagen ist die Umsetzung vollständig unter Bildung des tiefgelben **21** verlaufen. Das 1,3-Benzodiphosphol-1-sulfid, das in reiner Form anfällt, läßt sich nicht destillieren. (Ausbeute quantitativ), $C_{13}H_{18}P_2S$ (268.29); % P ber. (gef.) 23.09 (22.89).

*(η^1 -2-*t*-Butyl-1-ethyl-1,3-benzodiphospholo)-pentacarbonylwolfram (22)*

1.1 g Wolframhexacarbonyl (3.1 mmol) werden in 100 ml THF gelöst und mittels einer Quecksilber-UV-Lampe in das Pentacarbonyl-THF-Addukt überführt (ca. 4 h). Zur Reaktionslösung wird unter Rühren eine Lösung aus 0.73 g **17** (3.1 mmol) in 10 ml THF getropft. Man rührt über 3 h, destilliert dann das Lösungsmittel im Wasserbad ab und kristallisiert zweimal aus Benzol um. **22** fällt in Form orange-gelber Kristalle an. (65.9% Ausbeute) $C_{18}H_{18}O_5P_2W$ (560.12); % P ber. (gef.) 11.06 (10.9); Schmp. 149–151°C. IR (Nujol): $\nu(CO)$ 2072; 1960; 1940 cm^{-1} .

Literatur

- 1 K. Issleib, R. Vollmer und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* (1978) 441.
- 2 J. Heinicke, Dissertation B, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1984.
- 3 K. Issleib, E. Leissring und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4475.
- 4 K. Issleib, H. Schmidt und P. Bergmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529 (1985) 216.
- 5 K. Issleib, H. Schmidt und E. Leissring, *Z. Chem.*, 28 (1988) 255.
- 6 L.D. Quin and W.L. Orton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 401.
- 7 G.M. Kosolapoff and H. Maier in: *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972, Vol. 1, s. 313.
- 8 H.H. Karsch und H.-H. Reisacher, *Phosphorus and Sulfur*, 35 (1988) 203.
- 9 R. Appel, P. Fölling, B. Josten, W. Schuhn, H.V. Wenzel, and F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 556 (1988) 7.
- 10 F. Nief, C. Carrier, F. Mathey and M. Simalty, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 277.
- 11 E. Fluck and G. Heckmann in J.G. Verkade and L.D. Quin (Hrsg.) *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Inc. 1987.