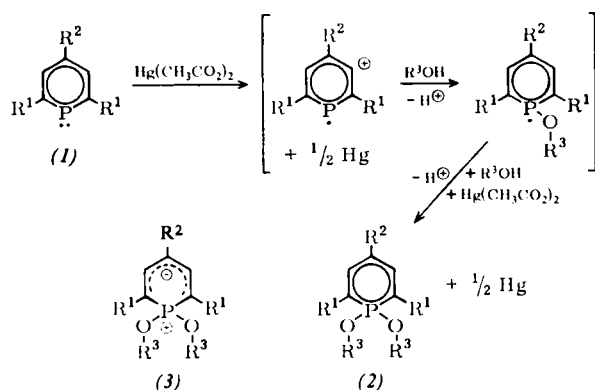


1,1-Dialkoxy- und 1,1-Diaryloxy-phosphorine, eine neue Klasse phosphororganischer Verbindungen

Von K. Dimroth und W. Städe^(*)

Herrn Professor K. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet

2,4,6-Trisubstituierte Phosphorine (1a)–(1f) werden u. a. durch Quecksilber(II)-acetat zu stabilen Radikal-Kationen oxidiert^[1,2]; in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen entstehen dabei unter Hg-Abscheidung die neuartigen, stark fluoreszierenden 1,1-Dialkoxy- oder 1,1-Diaryloxy-phosphorine (2a)–(2f) als sehr beständige, kristalline Verbindungen. Wahrscheinlich wird dabei die Kation-Radikalstufe, die sich ESR-spektroskopisch nachweisen läßt, durchlaufen.



	R ¹	R ²	R ³	(2)				
				Fp (°C)	λ _{max} (nm) [c]		ε · 10 ⁻⁴	
					1.	2.	1.	2.
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	112	307	420	1,34	1,84
(b)	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	CH ₃	112	305	419	1,43	1,81
(c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	107	283	423	1,76	2,00
(d)	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ [a]	127	286	419	1,85	2,28
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	152—154	290	413	1,75	1,80
(f)	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	192	288 [b]	406	3,17	1,67

[a] Fluoreszenzmaximum bei 490 nm (in Methanol).

[b] Keine Fluoreszenz (in Dichlormethan).

[c] In Cyclohexan.

Die neuen Verbindungen (2) (Beispiele siehe Tabelle) sind nur schwach basisch. Wir konnten sie weder mit Oxoniumsalzen alkylieren noch mit Acylchloriden acylieren. Sie lösen sich nicht in verdünnten Säuren und werden nur von starken Säuren wie Trifluoressigsäure unter Verschwinden der Fluoreszenz protoniert; Basen bilden (2) zurück. Mit (2b) und Deuteriotrifluoressigsäure ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch zeigen, daß C-2 und C-4 im Verhältnis 3 : 1 protoniert werden. Die geringe Basizität der Verbindungen (2) und der Vergleich der Dipolmomente [(1a): μ = 1,54 D; (2a): μ = 1,28 D (beide in Benzol)] sprechen aber für (2) und weniger für (3).

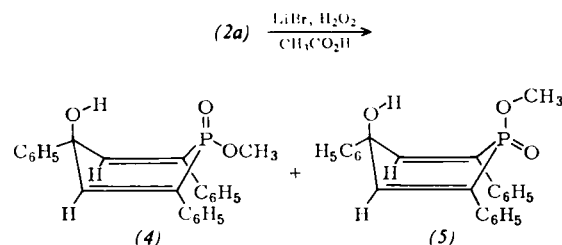
¹H-NMR-Messungen an (2b) in CDCl₃ beweisen die symmetrische Struktur der Verbindungen (2). Die Protonen an C-3 und C-5 geben ein Dublett bei δ = -7,93 ppm (J_{P-C-C-H} = 36,5 Hz); das Signal der Methoxy-Protonen (δ = -3,40 ppm) wird durch Kopplung mit dem Phosphor (J_{P-O-C-H} = 13,5 Hz) zu einem Dublett aufgespalten. (TMS als interner Standard.)

Die ³¹P-NMR-Signale von (2a)–(2d) liegen in Benzol zwischen -58 bis -65 ppm und ändern ihre Lage in Trifluoressigsäure nur wenig [(2a) in Benzol: δ = -65,2 ppm, in Trifluoressigsäure: δ = -62,2 ppm; (1a) in Benzol: δ =

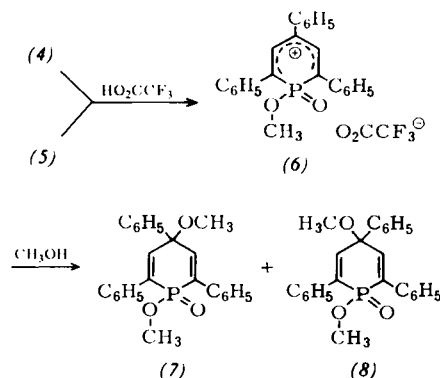
178,2 ppm; gemessen gegen 85-proz. H₃PO₄ als äußeren Standard].

Die Verbindungen (2) lassen sich zu neuartigen beständigen Phosphorradi-kal-Kationen [Kopplungskonstante für (2a) a_P = 20,1 Gauss] oxidieren und zu ebenfalls neuartigen Radikalanionen reduzieren. Hierbei tritt zunächst ein Dublett mit a_P = 31,6 Gauss auf, das bei weiterer Reduktion in ein breites Singulett mit angedeuteter Feinstruktur übergeht^[3].

Wird (2a) in Dimethoxyäthan mit LiBr, Eisessig und H₂O₂ behandelt, entstehen die isomeren 1-Methoxy-2,4,6-triphenyl-4-hydroxy-1-phospha-2,5-cyclohexadienone (4) und (5) (Fp = 198–200 °C und 194–198 °C). Ihre OH-Gruppen



können vorsichtig mit Acetanhydrid in Pyridin ohne Isomerisierung acetyliert werden. Mit Trifluoressigsäure geben (4) und (5) jedoch das gleiche tiefblaue Salz (6) [λ_{max} in Trifluoressigsäure = 335 nm (ε = 0,46 · 10⁴), 394 (0,49 · 10⁴), 560 (3,54 · 10⁴), 695 (2,53 · 10⁴)] (vgl. [4]). (6) liefert mit Alkoholen (7) und (8), mit wasserhaltiger Essigsäure wieder (4) und (5).



Die NMR-Daten der Verbindungen (2) weisen eine deutliche Analogie zu denen der von Märkl et al.^[5] erhaltenen 1-Alkyl-1-phenyl-2,4,6-triphenylphosphorine auf, für die – wie für unsere Verbindungen (2) – ein „aromatischer“ Bindungszustand mit einer Beteiligung von d_π – p_π-Bindungen zu diskutieren ist.

1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenylphosphorin (2a)

0,84 g (2,6 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphorin (1a) und 0,83 g (2,6 mmol) Quecksilber(II)-acetat werden 15 Std. bei 20 °C in einer Mischung von 100 ml trockenem Benzol/ Methanol (1 : 1) gerührt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel in Benzol erhält man 0,78 g (77 % Ausbeute) analysenreines (2a) vom Fp = 112 °C.

Stereoisomere 4-Hydroxy-1-methoxy-2,4,6-triphenyl-1-phospha-2,5-cyclohexadien-1-one (4) und (5)

Zu 2,5 g (6,5 mmol) (2a) und 3,0 g (34 mmol) LiBr in 50 ml Dimethoxyäthan werden unter Eiskühlen und Rühren 2,5 g 30-proz. Wasserstoffperoxid und 2,5 g Eisessig gegeben und 15 Std. bei 20 °C gerührt. Durch Säulenchromatographie in Benzol/Essigester (4 : 1) an Kieselgel erhält man 0,3 g (4)

vom Fp = 198–200 °C (Zers.) und 0,08 g (5) vom Fp = 194–198 °C (Zers.) (Ausbeute 12 bzw. 2 %) neben noch unbekannten Stoffen. ¹H-NMR-Spektren (in [D₆]-Dimethylsulfoxid): (4) bzw. (5): δ = –6,8 bis –7,4 bzw. –6,8 bis –7,3 ppm (15 Phenylprotonen), M; δ = –6,35 bzw. 6,31 ppm (H an C-3 und C-5), D, J_{P-H} = 32 bzw. 33 Hz; δ = –6,37 bzw. –6,40 ppm (Hydroxylproton), S; δ = –3,16 bzw. 3,24 ppm (Methoxyprotonen), D, J_{P-H} = 12 bzw. 11 Hz; TMS als interner Standard.

Stereoisomere 1,4-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl-1-phospha-2,5-cyclohexadien-1-one (7) und (8)

0,30 g (0,77 mmol) (4) werden in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst und 1 Std. gerührt. Zu der tiefblauen Lösung wird unter Eiskühlung 100 ml Methanol getropft. Säulenchromatographie über Kieselgel in Benzol/Essigester (5 : 1) liefert 0,15 g (50 % Ausbeute) eines Gemisches der Isomeren (7) und (8) im ungefähren Verhältnis 1 : 1 vom Fp = 98–101 °C. ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃): δ = –6,8 bis –7,3 ppm (2 × 15 Phenylprotonen), M; δ = –6,16 ppm (H an C-3 und C-5), D, J_{P-H} = 33 Hz; δ = –6,11 ppm (H an C-3 und C-5), D, J_{P-H} = 33 Hz; δ = –3,30 ppm (2 × Methoxyprotonen), S; δ = –3,26 ppm (POCH₃-Protonen), D, J_{P-H} = 12 Hz; δ = –3,24 ppm (POCH₃-Protonen), D, J_{P-H} = 12 Hz; TMS als interner Standard.

Eingegangen am 6. November 1968 [Z 895]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. W. Städe
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst, F. W. Steuber, W. Sauer u. L. Duttka, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[3] K. Dimroth u. F. W. Steuber, unveröffentlicht.

[4] K. Dimroth, W. Umbach u. H. Thomas, Chem. Ber. 100, 132 (1967).

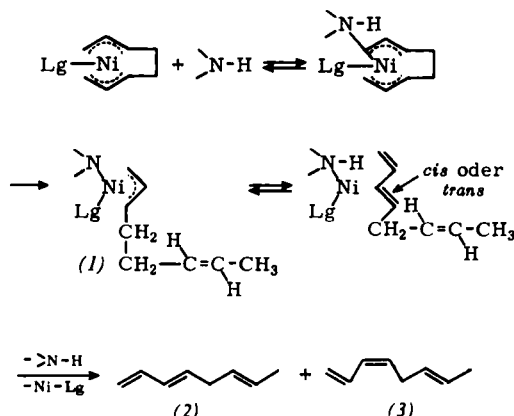
[5] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967); G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Letters 1968, 3611.

cis,trans- und trans,trans-1,3,6-Octatrien aus Butadien

Von P. Heimbach^[*]

Herrn Professor K. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet

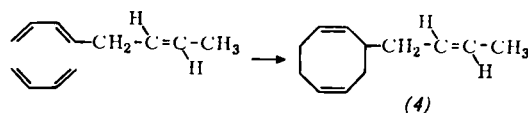
Butadien wird z. B. an einem Nickel-Triäthylphosphit-Katalysator in Gegenwart von Morpholin (oder einem anderen Dialkylamin) bei 50 % Umsatz in 90 % Ausbeute nahezu ausschließlich zu cis,trans- und trans,trans-1,3,6-Octatrien (3) bzw. (2) dimerisiert^[1–3]. (Molverhältnisse



Schema 1. Lg = Phosphit oder Phosphin.

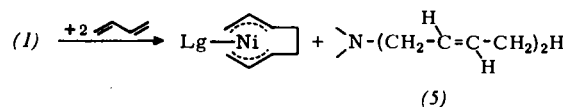
zu Beginn der Reaktion: Ni:P(OC₂H₅)₃:Morpholin:Butadien = 1:1:50:800). Die Vermutung, daß die Reaktion nach Schema 1 abläuft, wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

1. o-Substituierte Triärylphosphite als Liganden (Lg), die die höheren Koordinationsstellen des Nickels sterisch abschirmen^[4], bewirken, daß hauptsächlich achtyedrige Ringe entstehen, die sich sonst nur in Abwesenheit von Aminen bilden. Daneben tritt eine Codimerisation von Butadien mit ebenfalls gebildetem 1,3,6-Octatrien ein [bis 25 % des Reaktionsproduktes bestehen aus (4)].

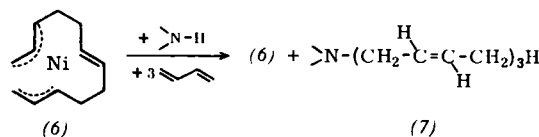


2. Wird statt Butadien cis-1,2-Divinyl-cyclobutan eingesetzt, das sich am Nickel zur Bis(π-allyl)-Kette umlagert^[5], so bilden sich bei nahezu quantitativem Umsatz neben cis,cis-Cyclooctadien (2) und (3) sowie C₁₆-Olefine. Unter gleichen Bedingungen bilden sich aus Butadien C₁₂- und C₁₆-Olefine.

3. Mit dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf in Einklang ist die Bildung von Trialkylaminen in einer Nebenreaktion. Diese Aminoalkylierung zu (5) wird bei 20 °C zur Hauptreaktion (75 % Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Amin).



Ohne zusätzlichen phosphorhaltigen Liganden werden am Nickel drei Butadienmoleküle mit einem Amin zu (7) verknüpft.



(5) und (7) lassen sich zu den gesättigten tertiären Aminen hydrieren^[6].

4. Der in Schema 1 vorgeschlagene Reaktionsablauf entspricht dem der Dimerisation von Butadien zu Methylheptatrien an Kobalt-Katalysatoren^[7,8]; als „aktives Prinzip“ wären „Co–H“ und „N–Ni–H“ miteinander vergleichbar. Bei zu hohem Umsatz an Butadien reagieren (2) und (3) als 1,3-Diene mit Butadien überwiegend zu den Butenyloctatrienen 4-(2-trans-Butenyl)-1,3,6-trans-octatrien, 5-(2-trans-Butenyl)-1,3-trans, 6-trans-octatrien und 5-(2-trans-Butenyl)-1,3-cis, 6-trans-octatrien weiter.

Analog dem Butadien lassen sich auch substituierte Butadiene dimerisieren. Eine 1:1-Mischung von (2) und (3) liefert (nach Hydrierung) 61 % 5,6-Dipropyldecan, 38 % 5-Propyltridecan und 1 % Hexadecan.

Eingegangen am 18. Oktober 1968 [Z 888]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach
Universität Bochum,
z. Zt. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Seibt u. N. v. Kutepow, Belg. Pat. 635483 (1962/1963), BASF; J. Feldmann, O. Frampton, B. Saffler u. M. Thomas, Preprints, Division of Petroleum Chemistry ACS, Vol. 9, No. 4, S. A-55 bis A-64; H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt u. E. Scharf, Angew. Chem. 77, 318 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 318 (1965).

[2] G. Wilke, E. W. Müller u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).