

[11] E. Vogel, W. Sturm u. H.-D. Cremer, Angew. Chem. 82, 513 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 516 (1970).

[12] Die [14]Annulen-Reihe 1,6; 8,13-Äthandiyliden-, 1,6; 8,13-Propandiyliden- und 1,6; 8,13-Butandiyliden-[14]annulen konnte inzwischen durch die Synthese des 1,6; 8,13-Cyclopropandiyliden-[14]annulens („1,5,16-Methylen-1,6; 8,13-äthandiyliden-[14]annulens“) (permanatfarbene Kristalle vom Fp=169–170°C) nach links - Richtung zunehmender Einebnung des [14]Annulenrings - erweitert werden.

[13] Als Vorbild für diese Zweistufen-Dehydrierung diente die Umwandlung von Dihydroheptalen in Heptalen; H. J. Dauben, Jr., u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).

[14] E. Vogel u. W. Wagemann, unveröffentlicht.

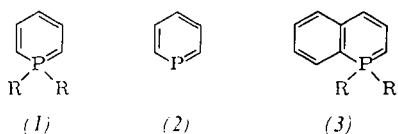
[15] Die Analyse des NMR-Spektrums verdanken wir Herrn Dr. K. Müllen. Für die Zuordnung des AA'BB'-Systems wurden die Verhältnisse bei den überbrückten [14]Annulenen mit Anthracen-Perimeter zugrunde gelegt.

[16] Mit der Röntgen-Strukturanalyse von (2) ist Herr Prof. M. Simonetta, Universität Mailand, befaßt.

1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin

Von Gottfried Märkl und Karl-Heinz Heier^[*]

1,1-Disubstituierte Phosphabenzole (1) wurden durch Totalsynthese^[1], aus Piryliumsalzen^[2] und aus Phosphabenzol (2) durch radikalische oder ionische Additionen am Heteroatom^[3] dargestellt.

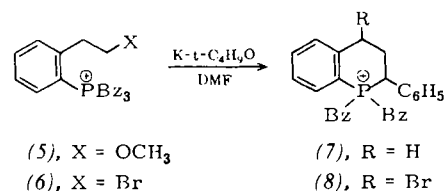


Die Frage nach den Bindungsverhältnissen in diesen Systemen mit einer formalen $3d\pi-2\pi$ -Doppelbindung behandelten Mason^[4], Fukui^[5] und Vilceanu^[6]; die Annahme eines delokalisierten π -Elektronensystems für (1) durch Schweig^[7] steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie^[8] und der Röntgen-Strukturanalyse^[9].

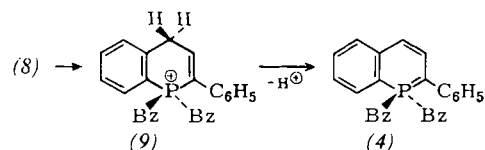
Diese Tatsachen ließen die Frage interessant erscheinen, ob in den 1,1-disubstituierten Phosphanaphthalinen (3) die Mesomerie des Benzolrings eine Konjugationshemmung im Heterocyclen und damit eine Destabilisierung des Systems bewirkt oder ob die π -Elektronensysteme der beiden „Hälften“ des Moleküls zur Naphthalin-Mesomerie befähigt sind.

Mit der Synthese von 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (4) ist uns erstmals die Darstellung eines kristallinen Derivates von (3)^[10] gelungen.

Tribenzylphosphan^[11] wird mit 2-(2-Bromphenyl)äthylmethyl-äther in Methanol in Gegenwart von wasserfreiem NiBr_2 ^[12] zum Quartärsalz (5) aryliert (Ausbeute: 60%, Perchlorat: Fp=121 bis 123°C). Das durch Ätherspaltung (Eisessig/HBr) zugängliche Bromid (6) (Ausbeute: 78%, Fp=136 bis 137°C) cyclisiert bei der Umsetzung mit K-tert.-butanolat in DMF durch intramolekulare C-Alkylierung^[13] des intermediär gebildeten Alkylidenphosphans zum 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-tetrahydrophosphonaphthalin-perchlorat (7), Ausbeute: 80%, farblose Nadeln, Fp=160 bis 161°C. [$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): Benzyl- CH_2 : τ =6.02 (d) 2 H; 6.34 (d) 2 H; $^2J_{\text{P-H}}$ =13.5 Hz.]



Das mit N-Bromsuccinimid aus (7) hergestellte 4-Brom-Derivat (8) (Ausbeute: 77%, Fp=180 bis 181°C) wird durch Erhitzen in 100-proz. H_3PO_4 dehydrobromiert und zum Perchlorat von (9) isomerisiert [Ausbeute: 96%, Fp=151 bis 152°C, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): Benzyl- CH_2 : τ =5.66 (m) 4 H; H_γ : τ =6.81 (m) 2 H].

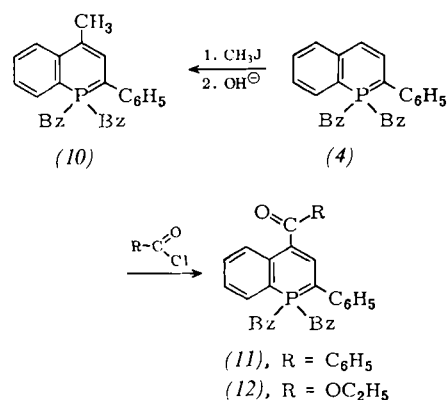


Durch Deprotonierung von (9) mit verdünnter Natronlauge wird das in Lösung mäßig, in Substanz sehr stabile 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (4) erhalten [Ausbeute: 80%, rote glänzende Blättchen, Fp=123°C (aus Äthanol/Essigester). – IR-Spektrum (KBr): charakteristische Doppelbande bei 1285 cm^{-1} und 1295 cm^{-1} ^[14]. – UV-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=470 (7400), 420 Sch (4000), 310 nm (5600). – Massenspektrum: m/e=404, rel. Int. 65% (M); 313, rel. Int. 108% (M-C₇H₇); 91, rel. Int. 54% (C₇H₇)].

Die bei den 1,1-disubstituierten Phosphabenzolen experimentell beobachteten^[8] und von Schweig durch CNDO/2-Rechnungen^[7] bestätigten erhöhten π -Elektronendichten in den Stellungen 2, 4 und 6 (Ylid-Charakter) lassen auch für (4) nucleophile Reaktivität in 2- und 4-Stellung erwarten. Hiermit in Übereinstimmung stehen die glatten Alkylierungen und Acylierungen von (4):

Methyljodid bildet ein Phosphoniumsalz, dessen Deprotonierung (wäßrige NaOH) das 1,1-Dibenzyl-4-methyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (10) liefert [Ausbeute: 50%, karmesinrote Kristalle (aus Äthanol/Essigester), Fp=109 bis 111°C. – UV-Spektrum: λ_{max} =480 nm (ϵ =8000). – Massenspektrum: m/e=418, rel. Int. 33% (M); 327, rel. Int. 100% (M-C₇H₇); 91, rel. Int. 94% (C₇H₇)].

Die Umsetzung von (4) mit Benzylchlorid führt direkt zum 4-Benzoyl-1,1-dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (11). Das primär entstandene Phosphoniumsalz wird durch das stärker basische (4) unmittelbar deprotoniert (Umylidierung). – (11): Ausbeute: 68%, gelbe, glänzende

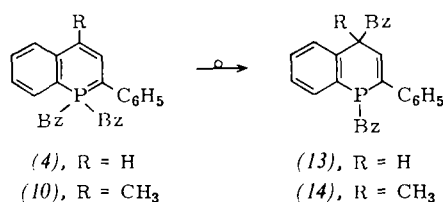


[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. K.-H. Heier
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Nadeln, Fp = 186 bis 188 °C (aus Äthanol/Essigester). IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=O}$ = 1500 cm^{-1} (zum Vergleich: für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ liegt $\nu_{C=O}$ bei 1527 cm^{-1} ^[13]), charakteristische Doppelbande bei 1270 und 1290 cm^{-1} ^[14]. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): Benzyl- CH_2 : τ = 6.21 (m) 4 H (ABX-Spektrum). – UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 395 (26 000); 275 nm (8200) Sch. – Massenspektrum: m/e = 508, rel. Int. 68% (M); 417, rel. Int. 44% ($M - \text{C}_7\text{H}_7$); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7).

(4) reagiert auch mit Chlorameisensäureäthylester. Der gelbe 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin-4-carbonsäureäthylester (12) konnte bis jetzt nicht kristallin erhalten werden. – (12): IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=O}$ = 1640 cm^{-1} . – UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 415 (10400); 375 (9500); 312 nm (10900). – Massenspektrum m/e = 476, rel. Int. 40% (M); 385, rel. Int. 49% ($M - \text{C}_7\text{H}_7$); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7).

Eine Überraschung bringt die Thermolyse der 1,1-Dibenzyl-phosphanaphthaline. Während sich 1,2-Dibenzyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydrophosphabenzol bei 180 °C in die 1,1-Dibenzylverbindung umlagert, die ihrerseits bei 220 °C in 2,4,6-Triphenylphosphabenzol und Bibenzyl zerfällt^[8], lagern sich die 1,1-Dibenzyl-phosphanaphthaline (4) und (10) bei 230 bis 250 °C unter Benzylwanderung in die 4-Stellung zu den 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydrophosphanaph-



thalinen (13) bzw. (14) um. (13): Fp = 126 bis 128 °C, blaßgelbe Kristalle. – UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 265 (6500); 220 nm (48 000) Sch. – Massenspektrum: m/e = 404, rel. Int. 19% (M); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7). – (14): Fp = 131 bis 134 °C, farblose Kristalle. – UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 268 (5200); 215 nm (38 000) Sch. – Massenspektrum: m/e = 418, rel. Int. 50% (M); 91, rel. Int. 100% (C_7H_7).

Anders als bei den Phosphabenzolen sind offenbar die 1,4-Dihydro-phosphanaphthaline als tert. Phosphane gegenüber den Phosphanaphthalinen des 3- und 5-bindigen Phosphors energetisch begünstigt.

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 699a]

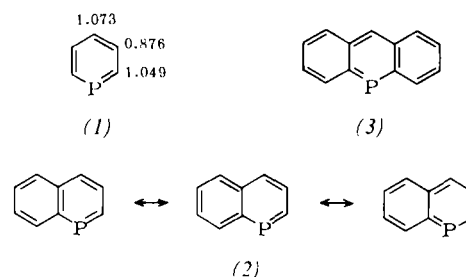
- [1] G. Märkl, *Angew. Chem.* 75, 669 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 479 (1963).
 [2] G. Märkl, A. Merz u. H. Rausch, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2989.
 [3] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3611; 1969, 1231; K. Dimroth u. W. Städe, *Angew. Chem.* 80, 966 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 881 (1968); A. Hettche u. K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1972, 829; K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter u. W. Städe, *ibid.* 1972, 835.
 [4] S. F. Mason, *Nature* 205, 495 (1965).
 [5] K. Fukui, K. Morokuma u. Ch. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 33, 1214 (1961).
 [6] R. Vilceanu, A. Balint u. Z. Simon, *Nature* 217, 61 (1968).
 [7] H. Oehling u. A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4941.
 [8] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215; A. Merz, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
 [9] J. J. Daly u. G. Märkl, *Chem. Commun.* 1969, 1057.
 [10] G. Märkl, *Angew. Chem.* 75, 168 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 153 (1963).

- [11] R. C. Hinton u. F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1959, 2835.
 [12] Y. Hirusawa, M. Oku u. K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 30, 667 (1959); L. Horner, G. Mummethy, H. Moser u. P. Beck, *Chem. Ber.* 99, 2782 (1966).
 [13] G. Märkl, *Z. Naturforsch.* 18b, 84 (1963).
 [14] Alle untersuchten 1,1-disubstituierten Phosphabenzole zeigen dieses Bandenpaar.
 [15] F. Ramirez u. S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* 22, 41 (1957).

2-Phenyl-1-phosphanaphthalin

Von Gottfried Märkl und Karl-Heinz Heier^[*]

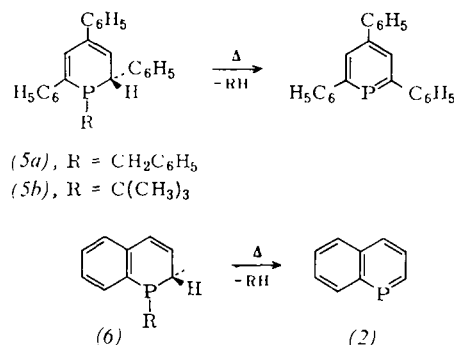
In den Phosphabenzolen (1) liegen nach den Ergebnissen von Spektroskopie^[1], Röntgen-Strukturanalyse^[2] und CNDO/2-Rechnungen^[3] hückel-aromatische Systeme mit einer vom Pyridinsystem abweichenden π -Elektronendichteverteilung vor.



Das dibenzanellierte Derivat, 9-Phosphaanthracen (3)^[4], ist – entsprechend der aus der π -Elektronendichteverteilung resultierenden Reaktivität der Stellungen 9 und 10 im Anthracen selbst – wenig stabil und nicht in Substanz isolierbar. Erst das 10-Phenylderivat^[5] (Herabsetzung der Reaktivität durch sterische Abschirmung) ist relativ beständig.

Es ergibt sich die Frage, ob die abnehmende Stabilität schon bei den einfach benzanellierten Phosphabenzolen, den Phosphanaphthalinen (2), zu beobachten ist, ob eine Bindungsfixierung unter Bevorzugung der Kekulé-Strukturen mit Benzolmesomerie erfolgt oder ob sich unter Einbeziehung der $\text{P}=\text{C}-3p\pi-2p\pi$ -Doppelbindung ein delokalisiertes 10- π -Elektronensystem bildet.

Wir berichten über die erstmalige Synthese eines am P-Atom unsubstituierten Phosphanaphthalins, des 2-Phenyl-1-phosphanaphthalins (4). Die gleichzeitige Beschreibung des 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalins^[6] erlaubt den Vergleich der Phosphanaphthaline mit 3- und 5-bindigem Phosphor.



[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. K.-H. Heier
 Fachbereich Chemie der Universität
 84 Regensburg, Universitätsstraße 31