Bis-Phosphino-Derivate des Cyclooctatetraens

Bis-Phosphino-Derivatives of Cyclooctatetraene

Reinhard Benn, Richard Mynott und Wolf Jürgen Richter*

MPI für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Z. Naturforsch. **39b**, 79–80 (1984); eingegangen am 1. August 1983

Magnesium-COT, Diphosphines, NMR Spectra

Magnesium-COT reacts with diorganochlorophosphines to yield 1,2-diphosphino-substituted cyclooctatrienes. While the methyl compound leads to ring-concentration, larger substituents at phosphorus give rise to 1,8-diphosphino-octatetraenes (E, Z, Z, E) via retro-electrocyclization. The compounds are fully characterized by NMR.

Die Chemie des Cyclooctatetraens und seines Dianions, besonders auch dessen Umsetzung mit verschiedenartigen Haliden, ist ausführlich untersucht [1]; wir beschreiben hier die Umsetzung von Magnesium-COT [2] mit Diorganylchlorphosphinen zu neuartigen Diphosphanen, über deren Strukturen bereits berichtet wurde [3]. In Abhängigkeit vom organischen Rest am Phosphoratom findet man Produkte von unterschiedlichem Strukturtyp: Mit $R = \text{Methyl}$ isoliert man in 30% Ausbeute *trans*-7.8-Bis-(dimethylphosphino)-bicyclo[4.2.0]octadien-2.4 (**1**), das im ^{13}P -NMR-Spektrum durch $\delta_{\text{P}} = -45,2$ und $-52,4$ ppm sowie einer Kopplung $J_{\text{PP}} = 1,5$ Hz charakterisiert wird. Die Chiralität von **1** ruft u. a. Inäquivalenz der Methylgruppen hervor, wobei jeweils nur eine der Methylgruppen eine Fernkopplung zum zweiten Phosphoratom zeigt:

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 40,9$, $J_{\text{P}} = 20,6$, $^3J_{\text{P}} = 8,4$ (C-8), $50,5$, $J_{\text{P}} = 19,9$, $^3J_{\text{P}} = 10,7$ (C-7), $34,4$, $^2J_{\text{P}} = 3,8$, $^3J_{\text{P}} = 7,0$ (C-1), $35,0$, $^2J_{\text{P}} = ^3J_{\text{P}} = 8,9$ (C-6), $127,5$, $122,6$, $124,4$, $126,4$ (C-2, C-3, C-4, C-5), $10,1$, $J_{\text{P}} = 17,8$, $12,7$, $J_{\text{P}} = 16,3$, $^4J_{\text{P}} = 3,8$ (C-9/C-10, CH_3), $12,8$, $J_{\text{P}} = 15,1$, $14,5$, $J_{\text{P}} = 15,5$, $^4J_{\text{P}} = 1,5$ (C-11/C-12, CH_3).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,37$, $^2J_{\text{P}} = 3,2$, $^3J_{\text{P}} = 11,7$ (H-8), $2,73$, $^2J_{\text{P}} = 7,8$, $^3J_{\text{P}} = 12,1$ (H-7), $2,86$, $^3J_{\text{P}} = 8,8$ (H-6), $3,14$, $^3J_{\text{P}} = 4,9$ (H-1), $5,59$, $5,78$, $5,62$, $5,35$ (H-2, H-3, H-4, H-5), $0,83$, $0,97$, $0,77$, $0,75$, $J_{\text{P}} \sim 2,7$ bis $3,2$ (CH_3 -Gruppen).

Größere Reste wie $R = i\text{-Propyl}$ oder Phenyl führen dagegen zu offenkettigen Diphosphanen, die nicht destillierbar sind und durch Extraktion bzw.

Chromatographie gereinigt in 35% (**2**) bzw. 20% (**3**) erhalten werden können; diese Reaktionen lassen sich offensichtlich auch mit Li_2COT durchführen [4]. Die Struktur von **2** und **3** als (E,Z,Z,E)-1.8-Bis(diorganylphosphino)octa-1.3.5.7-tetraen folgt aus den ^{31}P -NMR-Spektren mit $\delta_{\text{P}} = 3,5$ ($R = i\text{-Propyl}$) und $\delta_{\text{P}} = -12,8$ ($R = \text{Phenyl}$) sowie aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren; die Zuordnung letzterer erfolgte durch Messung bei 25,2 und 75,4 MHz und durch selektive Bestrahlung der Protonen an C-1 und C-3. Die beobachteten Kopplungen sind mit denen von Z- und E-Diphenylpropen-1-yl-phosphan im Einklang [5]. Nach unseren Ergebnissen ist die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren in [4] unzutreffend.

2: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 132,4$, $J_{\text{P}} = 18,2$ (C-1), $140,1$, $^2J_{\text{P}} = 33,0$ (C-2), $131,1$, $^3J_{\text{P}} = 13,9$ (C-3), $124,7$, $^4J_{\text{P}} < 0,5$ (C-4), $23,5$, $J_{\text{P}} = 8,8$ (P-CH), $19,8$, $18,7$, $^2J_{\text{P}} = 17,6$ u. $8,3$ (CH_3); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6,1$, $J_{\text{P}} = 3,4$ (H-1), $7,4$, $^3J_{\text{P}} = 12$ (H-2), $6,05$ (H-3), $6,42$ (H-4), $J = 12,5$ (H-4/H-4'), $J = 1,3$ (H-4/H-3'), $1,71$, $J_{\text{P}} = 1,4$ (P-CH), $1,09$ u. $1,03$ (CH_3).

Nach 3-monatigem Stehen einer Probe von **2** in CDCl_3 ist diese in das *all-trans*-Isomere **2a** umgela-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. J. Richter.
0340-5087/84/0100-0079/\$ 01.00/0

gert, wie aus der Analyse der NMR-Spektren folgt.

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **3** entsprechen denen von **2**. Die Bildung der Diphosphane läßt sich zwanglos aus einem nicht isolierten *trans*-7.8-Bis-(diorganylphosphino)cycloocta-1.3.5-trien ableiten: Bei der kleinen Dimethylphosphinogruppe erfolgt disrotatorische Ringverengung zu **1**; sterisch anspruchsvollere Gruppen wie *i*-Propyl oder Phenyl führen unter conrotatorischer Ringöffnung zu **2** und **3**. Mit di-*tert*-Butylchlorphosphan und MgCOT tritt auch nach mehrstündigem Kochen unter THF-Rückfluß keine Reaktion ein.

Experimentelles

Darstellung von 7.8-Bis(dimethylphosphino)-bicyclo[4.2.0]octadien-2.4 (1)

Zu einer Suspension von 22,6 mmol MgCOT in 150 ml Toluol werden unter Feuchtigkeitsausschluß 39,6 mmol Me_2PCl bei 0 °C getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird der MgCl_2 -Niederschlag abfiltriert, gewaschen und am Hochvakuum fraktioniert. Man erhält bei $\text{Sdp}_{0,001} = 69\text{ °C}$ 1,3 g (30%) analysenreines **1**.

MS (70 eV) *m/e* 226 (7%), 211 (20%), 165 (95%), 149 (18%), 133 (100%), 107 (13%), 61 (30%).

-
- [1] G. I. Fray und R. G. Saxton: The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives, Cambridge University Press, Cambridge 1978.
- [2] H. Lehmkuhl, S. Kintopf und K. Mehler, J. Organomet. Chem. **46**, C1 (1972).
- [3] W. J. Richter, Referat A 40, Chemiedozententagung 1983, Dortmund, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [4] G. Märkl, B. Alig und E. Eckl, Tetrahedron Lett. **24**, 1955 (1983).
- [5] M. Duncan und M. J. Gallagher, Org. Magn. Reson. **15**, 37 (1981).