

1,2,3 λ^3 -Diazaphosphiridine — Synthese, Molekülstruktur und Ringöffnung^[**]

Von Edgar Niecke, Klaus Schwichtenhövel,
Hans-Günther Schäfer und Bernt Krebs^[*]

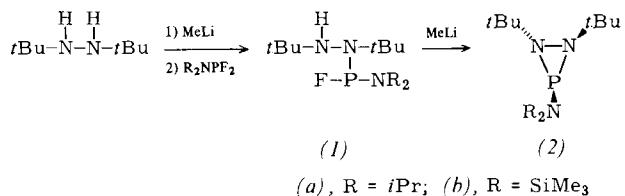
Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die dreigliedrigen Heterocyclen (*A*) mit λ^3 -Phosphor und Heteroatomen hoher Elektronegativität sollten sich wegen ihres Energieinhalts als Edukte für Phosphor-Ylid-systeme (*B*) eignen.



Prädestiniert dazu erschien uns die Elementkombination mit Stickstoff ($X=Y=NR$), die durch gezielte Nutzung sterischer Effekte der Heteroatomliganden eine hinreichende Stabilisierung von (*A*) gegenüber der ringoffenen Form (*B*) erwarten ließ.

Aufgrund der für (*A*) zu erwartenden Thermolabilität sowie der Erfahrungen bei der Synthese von 1,2 λ^3 ,3 λ^3 -Azadiphosphiridinen^[1] wählten wir als Vorstufe die durch Metallierung von 1,2-Di-*tert*-butylhydrazin und anschließende Reaktion mit Amino(difluor)phosphanen zugänglichen



Fluorphosphane^[2] (*1*). „HF“-Eliminierung mit Methyllithium führt dann zu den 1,2,3 λ^3 -Diazaphosphiridinen (*2*), farblosen, gegenüber Luft überraschend beständigen Feststoffen. Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[3], NMR-Daten (Ta-

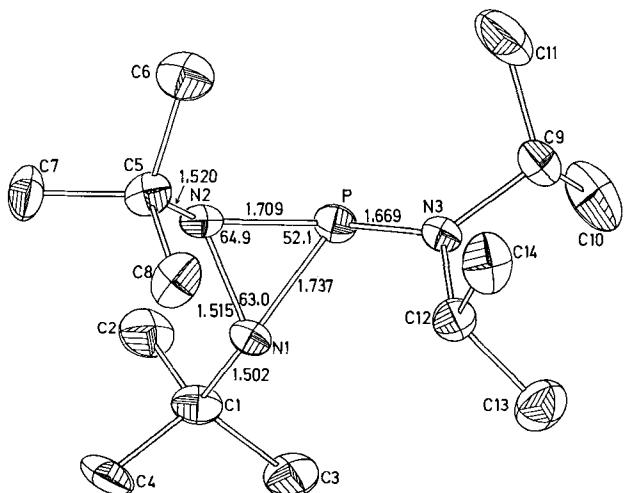


Abb. 1. Struktur von (*2a*) im Kristall mit wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] (ohne H-Atome). Standardfehler: P—N 0.005 Å, N—N, N—C 0.007 Å.

[*] Prof. Dr. E. Niecke, cand. d. L. K. Schwichtenhövel,
Dipl.-Chem. H. G. Schäfer

Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] 22. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 21. Mitteilung: [4b].

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der 1,2,3 λ^3 -Diazaphosphiridine (*2*) [a, b].

	¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
	δ	J_{HP} [Hz]	δ	J_{CP} [Hz]
(2a)	PN(CHMe ₂)	1.36 (1.21, 1.61)	<0.5 (<0.5, <0.5)	24.1 (19.5, 22.4, (1, 2, 21, [c]) 24.8, [c])
	PN(CH<) ₂	3.95 (3.40, 4.48)	9.5 (±15.2, ±3.0)	46.1 (42.3, 47.6) (±29.5, ±10.2)
	PNCMe ₃	1.50 (1.42)	<0.5 (<0.5)	29.0 (27.4, 28.7) (±1, ±4)
	PNC	—	—	55.2 (54.0, 54.4) (±4.8, ±2.5)
(2b)	PN(SiMe ₃) ₂	0.32, 0.37	<0.3, 2.5	3.1, 4.2 (2.7, 3.8) (13.2, <0.5)
	PNCMe ₃	1.16	<0.5	28.8 (27.7, 29.6) (±1.5, ±4)
	PNC	—	—	56.2 (55.7, 56.6) (±2.8, ±5)

[a] 30proz. Lösung in CDCl₃ (¹H-NMR) oder [D₆]Toluol (¹³C-NMR) mit TMS als internem Standard bei 303 K. Werte in Klammern bei 223 K gemessen. [b] ²⁹Si-NMR für (2b): δ = 5.1, 6.6, $J_{\text{SiP}} = 7.9, 22.2$ Hz. [c] Verdeckt durch das Signal der *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 27.4$.

belle 1) sowie für (2a) durch Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert.

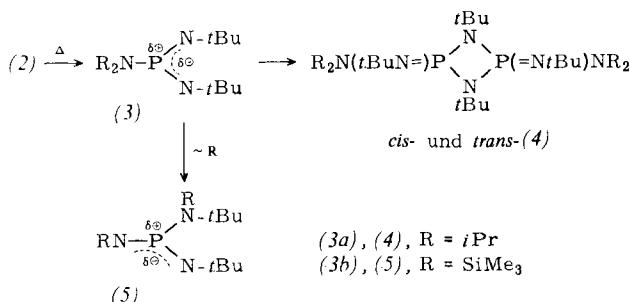
Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von (2a) und (2b) zeigen bei 303 K die bei einer freien bzw. gehinderten Rotation um die exocyclische PN-Bindung und C₂- oder C_s-Symmetrie der Moleküle zu erwartenden Signalgruppen für die peripheren Isopropyl- bzw. Trimethylsilylgruppen und für die *tert*-Butylsubstituenten. Temperaturerniedrigung führt bei (2a) zu Behinderung der Rotation um die PN-Bindung und damit zu einer unterschiedlichen Stereochemie für die beiden Isopropylgruppen, ($T_{\text{c(rot)}} = 268 \pm 5$ K)^[4]. Damit verbunden sind erhebliche Unterschiede in ³J_{HP} und ^{2,3}J_{CP}, die sich in Analogie zu den in ²J_{SiP} sowie ³J_{CP} in (2b) aus der unterschiedlichen Stellung dieser Gruppen zum freien Elektronenpaar am Phosphoratom erklären^[5]. Die bei weiterer Temperaturerniedrigung zu beobachtende Verbreiterung (¹H-NMR) oder Verdopplung (¹³C-NMR) der *tert*-Butylabsorptionen spricht für die *trans*-Anordnung dieser Liganden im Grundzustand der Moleküle (2a, b); die bei Raumtemperatur vorgetäuschte Symmetrie der Verbindungen ist die Folge einer Stickstoff-inversion^[6] [$T_{\text{c(inv)}} = 238 \pm 5$ K (2a), 240 ± 5 K (2b)]. Das nunmehr chirale Phosphoratom erklärt das Auftreten von vier Signalgruppen für die Methylgruppen der jetzt prochiralen Isopropylreste im ¹³C-NMR-Spektrum von (2a).

Überraschend im Vergleich zu den bisher beschriebenen Dreiringsystemen mit λ^3 -Phosphor^[7], insbesondere dem mit (2a) isoelektronischen, analog substituierten 1,2 λ^3 -Azaphosphiridin^[8] (³¹P-NMR: $\delta = -73.3$), ist die starke Entschirmung des Phosphors in den Diazaphosphiridinen [$\delta = -9.8$ (2a); -0.6 (2b)].

Die Molekülstruktur von (2a)^[9] bestätigt die NMR-spektroskopischen Befunde. Die beiden *tert*-Butylsubstituenten nehmen die sterisch begünstigte *trans*-Position ein, wodurch zugleich die Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren an den N-Atomen minimal wird. Auf sterische Effekte ist möglicherweise auch die nahezu coplanare Anordnung der Atome C5—N2—P—N3 im Kristall zurückzuführen. Die PN-Bindungen im Ring sind etwa so lang wie in 1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -Diazadiphosphetidinen^[10]. Hingegen ist der NN-Abstand mit 151.5 pm ungewöhnlich groß, ein Indiz für eine hohe Ladungsdichte an den N-Atomen.

Die Diazaphosphiridine (2) isomerisieren in Toluol bei 50 °C langsam, bei 100 °C innerhalb weniger Minuten zu den valenzisomeren Diiminophosphoranen (3); (3a) rea-

giert weiter zu den *cis*- und *trans*-[2+2]-Cycloaddukten (4), (3b) zum Diiminophosphoran (5)^[11].



Unsere Befunde lassen vermuten, daß über kinetisch stabilisierte Dreiringe mit λ^3 -Phosphor und mit Sauerstoff und/oder Kohlenstoff als Heteroatomen durch elektrocyclische Ringöffnung weitere hochreaktive Phosphor-Element-Ylid-Systeme zugänglich sind.

Arbeitsvorschrift

(2a, b): 14.4 g (50 mmol) *N,N'*-Di-*tert*-butylhydrazin^[12], gelöst in 100 mL *n*-Hexan, werden mit der äquivalenten Menge *n*-C₄H₉Li (15proz. in *n*-Hexan) metalliert. Die Lösung wird tropfenweise mit 8.8 g (50 mmol) Diisopropylamino(difluor)phosphan bzw. mit 11.5 g (50 mmol) Bis(trimethylsilyl)amino(difluor)phosphan versetzt und bei Raumtemperatur unter ³¹P-NMR-Kontrolle bis zum vollständigen Umsatz des Difluorphosphans [(2a): ca. 90 h; (2b): 180 h] gerührt.

Nach Zugabe von 50 mmol CH₃Li (5proz. in *n*-Hexan) wird der größte Teil LiF entweder [(2a)] durch Filtration über eine G4-Fritte abgetrennt oder [(2b)] mit 2 Äquivalenten BF₃·Et₂O als LiBF₄ gebunden; das Filtrat wird weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Die so erhaltenen Rohprodukte werden aus wenig *n*-Hexan bei 0°C umkristallisiert. (2a): 8.2 g (60%), Fp = 60–63°C; (2b): 4.2 g (25%), Zers. 50–55°C

Eingegangen am 5. Mai 1981,
in erweiterter Form am 26. August 1981 [Z 905]

- [1] E. Niecke, A. Nicklowitz-Lüke, R. Rüger, Angew. Chem. 93, 406 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 385 (1981); Z. Naturforsch., im Druck.
- [2] (1a): ³¹P-NMR: δ = 154.8, ¹J_{PF} = 1057 Hz; ¹³C-NMR: δ = 23.2 (³J_{CP}, ⁴J_{CF} = 4.9 bzw. 2.3 Hz, PNCC₂) und 25.1 (³J_{CP}, ⁴J_{CF} = 10.6 bzw. 1.4 Hz, PNCC₂); 30.0 (³J_{CP}, ⁴J_{CF} = 4.9 bzw. 2.4 Hz, PNCC₃); 30.1 (⁴J_{CP}, ⁵J_{CF} = 0.5 bzw. 2.3 Hz, PNNCC₃); 45.2 (²J_{CP} = 10.2 Hz, PNCC₂); 53.6 (²J_{CP} oder ³J_{CF} = 1.5 Hz, PNCC₃); 59.5 (²J_{CP} oder ⁴J_{CF} = 0.6 Hz, PNNCC₃). – (1b): ³¹P-NMR: δ = 170.0 (¹J_{PF} = 1011 Hz); ¹³C-NMR: δ = 4.4 (³J_{CP} = 9.2 Hz, PN(SiC₃)₂) und 4.5 (³J_{CP} = 3.7 Hz, PN(SiC₃)₂); 30.8 (³J_{CP}, ⁴J_{CF} = nicht aufgelöst PNCC₃ und PNNCC₃); 53.4 (²J_{CP} oder ³J_{CF} = 6.3 Hz PNCC₃); 60.0 (³J_{CP} oder ⁴J_{CF} = 1.1 Hz, PNNCC₃).
 [3] Varian 311 A, 70 eV, Direktelinie, 40°C. (2a): m/z 273 (M⁺, 3%); 258 (M⁺ – Me, 1); 202 (2); 159 (3); 131 (53); 88 (100).
- [4] Für 1,2,3 λ^3 -Diazaphosphiridine konnte die *trans*-Konfiguration der am Ringschwefel gebundenen Substituenten bewiesen werden: a) H. Quast, M. Heuschmann, Liebigs Ann. Chem. 1981, 967; b) E. Niecke, H. G. Schäfer, Chem. Ber., im Druck.
- [5] A. H. Cowley, M. S. J. Dewar, W. R. Jackson, W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. 92, 1085, 5206 (1970); M. P. Simonin, R. M. Lequan, F. W. Wehrli, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1204.
- [6] Hochtemperatur-¹H-NMR-Studien an (2b) in Toluol lassen im Existenzbereich des Heterocycles keine freie Rotation um die PN-Bindung erkennen.
- [7] Übersichten: H. Quast, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 120 (1979); M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980).
- [8] E. Niecke, A. Seyer, D. A. Wildbredt, Angew. Chem. 93, 687 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 675 (1981).
- [9] (2a) kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c, mit *a* = 9.637(3), *b* = 11.840(3), *c* = 16.301(4) Å, β = 107.85(3)°, *Z* = 4. Die Kristallstruktur wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten mit direkten Methoden ermittelt und bis zu *R* = 6.3% verfeinert.
- [10] Übersicht: O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 392 (1980).

- [11] Die Verbindungen (3a, b), (4) (siehe [4b]) und (5) (W. Flick, Dissertation, Universität Göttingen 1975; L. N. Markovski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, Synthesis 1979, 811) konnten bereits auf anderen Wegen hergestellt werden.
- [12] J. C. Stowell, J. Org. Chem. 32, 2361 (1967).

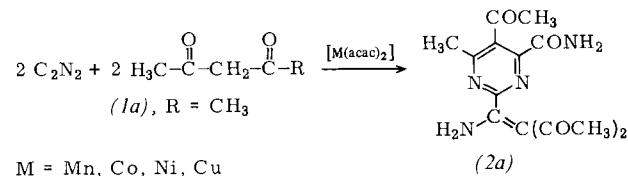
Einfache, metallkatalysierte Synthese funktionalisierter Pyrimidine aus Dicyan und 1,3-Dicarbonylverbindungen^[**]

Von Benedetto Corain, Marino Basato und Hans-Friedrich Klein^[†]

Herkömmliche Pyrimidin-Synthesen basieren auf den schematischen Ringschlußreaktionen A–C^[1], wobei im allgemeinen die Synthesebausteine vor der Cyclisierung funktionalisiert werden, was mitunter mühsam ist.

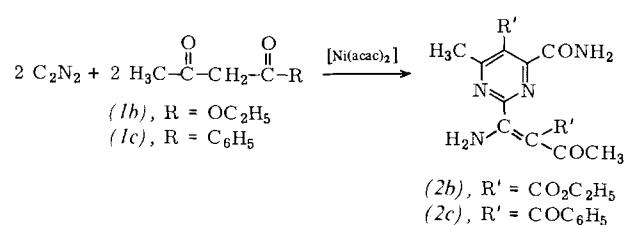


Wir haben kürzlich über die Herstellung des hochfunktionalisierten Pyrimidin-Derivats (2a) berichtet^[2], bei der wir unter milden Bedingungen und in Gegenwart katalytischer Mengen Metall-acetylacetonat von Dicyan und 2,4-Pentandion ausgehen.



Bei der neuen Pyrimidin-Synthese, die als Eintopfreaktion unter milden Bedingungen durchführbar ist, wird der Heterocyclus durch die schematische Ringschlußreaktion D aufgebaut.

Wir haben gefunden, daß auch andere leicht zugängliche 1,3-Dicarbonylverbindungen für die Herstellung funktionalisierter Pyrimidine verwendet werden können. Einfache Durchführung und hohe Ausbeuten machen die katalytische Pyrimidin-Synthese zu einer vielversprechenden Methode (Tabelle 1).



- [†] Prof. Dr. B. Corain [†], Dr. M. Basato
 C.N.R., Centro di Studio della Stabilità e Reattività
 dei Composti di Coordinazione
 1 Via Marzolo, I-35100 Padova (Italien)
 Prof. Dr. H.-F. Klein
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- [+] Korrespondenzautor.
 [**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für B. C.) unterstützt.