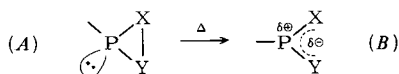


1,2,3λ³-Diazaphosphiridine — Synthese, Molekülstruktur und Ringöffnung^[**]

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

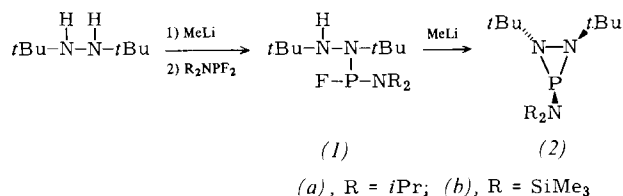
Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die dreigliedrigen Heterocyclen (A) mit λ³-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 1,2λ³,3λ³-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 Methylthium führt dann zu den 1,2,3λ³-Diazaphosphiridinen (2), farblosen, gegenüber Luft überraschend beständigen Feststoffen. Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[3], NMR-Daten (Ta-

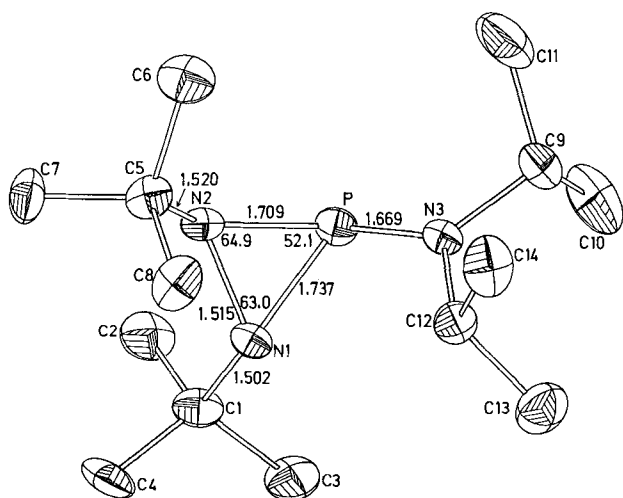


Abb. 1. Struktur von (2a) im Kristall mit wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] (ohne H-Atome). Standardfehler: P—N 0.005 Å, N—N, N—C 0.007 Å.

[*] 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 1,2,3λ³-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])	8.6
	PN(CH<) ₂	3.95 (3.40, 4.48)	9.5 (±15.2, ±3.0)	46.1 (42.3, 47.6)	9.5 (±29.5, ±10.2)
	PNCMe ₃	1.50 (1.42)	<0.5 (<0.5)	29.0 (27.4, 28.7)	4.8 (±1, ±4)
	PNC	—	—	55.2 (54.0, 54.4)	1.2 (±4.8, ±2.5)
	PN(SiMe ₃) ₂	0.32, 0.37	<0.3, 2.5	3.1, 4.2 (2.7, 3.8)	13.4, <0.5 (13.2, <0.5)
(2b)	PNCMe ₃	1.16	<0.5	28.8 (27.7, 29.6)	5.0 (±1.5, ±4)
	PNC	—	—	56.2 (55.7, 56.6)	1.0 (±2.8, ±5)

[a] 30proz. Lösung in CDCl₃ (¹H-NMR) oder [D₈]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, ²J_{SiP} = 7.9, 22.2 Hz. [c] Verdeckt durch das Signal der *tert*-Butylgruppe bei δ = 27.4.

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

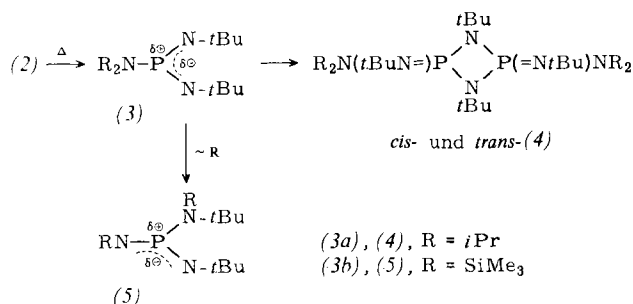
Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von (2a) und (2b) zeigen bei 303 K die bei einer freien bzw. gehinderten Rotation um die exocyclische PN-Bindung und C₂- oder C_s-Symmetrie der Moleküle zu erwartenden Signalgruppen für die peripheren Isopropyl- bzw. Trimethylsilylgruppen und für die *tert*-Butylsubstituenten. Temperaturerniedrigung führt bei (2a) zu Behinderung der Rotation um die PN-Bindung und damit zu einer unterschiedlichen Stereochemie für die beiden Isopropylgruppen, (T_{c(rot)} = 268 ± 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_{c(inv)} = 238 ± 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 Dreiringssystemen mit λ³-Phosphor^[7], insbesondere dem mit (2a) isoelektronischen, analog substituierten 1,2λ³-Azaphosphiridin^[8] (³¹P-NMR: δ = -73.3), ist die starke Entschirmung des Phosphors in den Diazaphosphiridinen [δ = -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 1,3,2λ³,4λ³-Diazadiphosphetiden^[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 electrocyclische 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 Difluorophosphans [(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. Nickloweit-Lücke, 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, PNCC₃) 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}, ³J_{CF} = 0.5 bzw. 2.3 Hz, PNNCC₃); 45.2 (³J_{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)₃); 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, Direkt einlaß, 40°C. (2a): *m/z* 273 (M⁺, 3%); 258 (M⁺ – Me, 1); 202 (2); 159 (3); 131 (53); 88 (100).
- [4] Für 1,2,3,5-Diazaphosphiridine konnte die *trans*-Konfiguration der am Ringstickstoff 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. Simmonin, 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 Heterocyclus 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. Wildbrecht, *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).

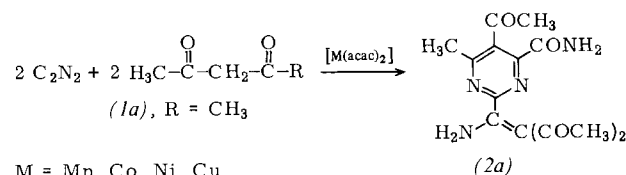
Einfache, metallkatalysierte Synthese funktionalisierter Pyrimidine aus Dicyan und 1,3-Dicarbonylverbindungen^[**]

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.

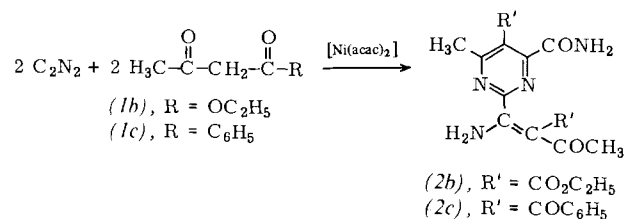


Wir haben kürzlich über die Herstellung des hochfunktionalisierten Pyrimidin-Derivats (2a) berichtet^[2], bei der wir unter milden Bedingungen und in Gegenwart katalytischer Mengen Metall-acetylacetonat von Dicyan und 2,4-Pentandion ausgehen.



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.