

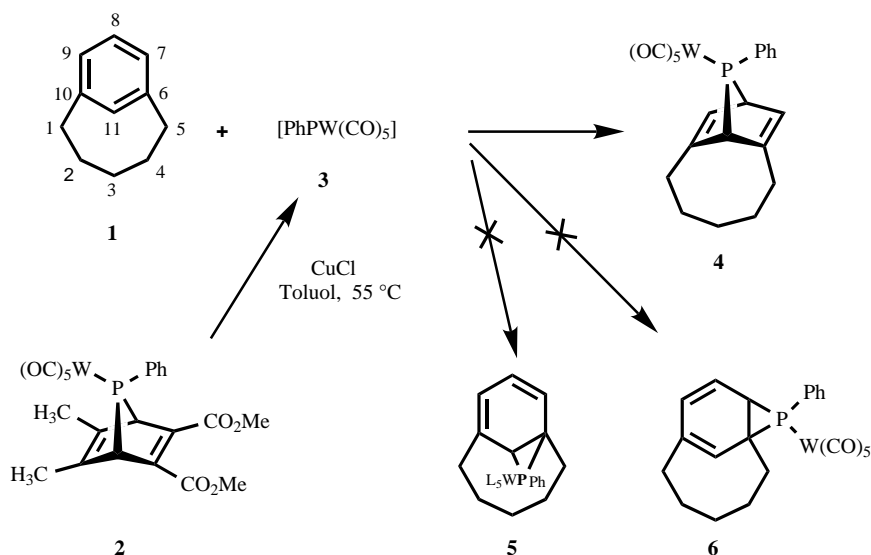
1,4-Addition eines terminalen Phosphiniden-Komplexes an [5]Metacyclophan**

Maurice J. van Eis, Corine M. D. Komen, Franciscus J. J. de Kanter, Willem H. de Wolf, Koop Lammertsma,* Friedrich Bickelhaupt,* Martin Lutz und Anthony L. Spek

Im allgemeinen reagieren Carbene^[1] und verwandte Elektronenmangelverbindungen wie die Metallkomplexe von Phosphinidenen (Phosphandiyliden) $[RPW(CO)_5]$ ^[2] mit 1,3-Dienen unter $[2+1]$ -Cycloaddition (1,2-Addition) zu Vinylcyclopropanen bzw. Vinylphosphiranen, wobei sich allerdings im Falle der Vinylphosphirane häufig eine Umlagerung zu den entsprechenden Phospholenen, den (scheinbaren) Produkten der $[4+1]$ -Cycloaddition (1,4-Addition), anschließt.^[3,4] Unseres Wissens gibt es bisher zu dieser Regel nur eine Ausnahme: Direkte 1,4-Addition tritt – in Konkurrenz zur 1,2-Addition – bei der Reaktion von Dihalogencarbenen mit 1,3-Dienen auf, falls diese in einer cisoiden Konformation fixiert sind.^[5]

Wir berichten hier über die 1,4-Addition eines Phosphiniden-Komplexes, die in dreierlei Hinsicht ungewöhnlich ist. Erstens handelt es sich um die erste echte 1,4-Addition eines Phosphiniden-Komplexes; zweitens ist diese Reaktion die erste Addition eines Phosphiniden-Komplexes an einen Benzolring und drittens liegt hier die erste $[4+1]$ -Cycloaddition eines Arens vor.

Aufgrund der Erfahrung, daß [5]Metacyclophan **1** wegen seiner hohen Spannungsenergie und seines gebogenen Benzolrings unter ungewöhnlich milden Bedingungen mit Dienophilen an C8 und C11 unter $[4+2]$ -Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion) reagiert,^[6] erschien uns **1** als aussichtsreicher Kandidat für 1,4-Additionen mit Phosphiniden-Komplexen. Tatsächlich ergab die Reaktion von **1** mit der Vorstufe **2** des Phosphiniden-Komplexes **3** (mit 10% CuCl als Katalysator in Toluol bei 55 °C)^[7] das 1,4-Addukt **4** als einziges Produkt; nach Säulenchromatographie und Kristallisation aus Pentan wurde **4** in 52% Ausbeute in Form hellgelber Kristalle erhalten. (Schema 1).



Schema 1.

Die NMR-Daten von **4** stimmen mit denen anderer 7-Phosphanorbornadiene wie **2** überein. Das Phosphorzentrum [$\delta(^{31}P) = 191.1$] ist etwas stärker abgeschirmt als in Vergleichsverbindungen [$\delta(^{31}P) = 208–240$]^[7a,8]; die beiden olefinischen Kohlenstoffatome *anti* zum $W(CO)_5$ -Substituenten koppeln stark mit dem Phosphoratom ($^2J_{PC} = 21.2$ und 17.3 Hz), während die Kopplung der *syn*-Kohlenstoffatome klein ist ($^2J_{PC} = 6.2$ und 4.2 Hz).^[7c,8,9]

Die aus den Spektren abgeleitete Struktur wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung bestätigt (Abb. 1).^[10] Auch hier zeigte sich, daß die Strukturparameter von **4** im allgemeinen gut mit denen anderer 7-Phosphanorbornadiene übereinstimmen;^[7a,8] eine Ausnahme bilden die Doppelbindungen des Norbornadiengerüsts, die in **4** mit $-165.1(4)^\circ$ [C1-C2-C3-C4] und $169.0(4)^\circ$ [C8-C9-C12-C1] deutlich verdreht sind. Ein gewisser Grad von Spannung zeigt sich auch in den C-C-C-Winkeln der Pentamethylenbrücke, die für die drei mittleren Methylengruppen mit $117.1–118.5^\circ$ deutlich erweitert sind, allerdings weniger stark als im 8,11-Dichlorderivat von **1** (122°);^[11] verminderte Spannung in **4** signalisieren auch die Bindungswinkel an den benzylicischen Methylengruppen ($111.9–112.6^\circ$), welche größer sind als in der genannte Vergleichsverbindung (104.7°).^[11]

Im Prinzip muß man die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß die Reaktion wie auch bei Additionen anderer Phosphiniden-Komplexe über ein 1,2-Addukt wie **5** oder **6** verlaufen könnte, welches sich in einem zweiten Schritt zu **4** umlagert. Um dies zu untersuchen, wurde der Verlauf der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt; hierbei ergaben sich keine Hinweise für eine Zwischenstufe der Reaktion. ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte weiterhin, daß **4** für einen 7-Phosphanorbornadien-Komplex bemerkenswert stabil ist. In scharfem Gegensatz zu **2** blieb **4** selbst nach längerem Erhitzen in Toluol auf $70^\circ C$ in Gegenwart von CuCl unverändert.

Um die Gründe für diese erhöhte Stabilität besser zu verstehen, wurden Dichtefunktionalrechnungen ausgeführt (ADF^[12]). Die homodesmotische Reaktion $7 + 1 \rightarrow 8 + 9$

[*] Prof. Dr. K. Lammertsma, Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. M. J. van Eis, Dr.-Ing. C. M. D. Komen, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. W. H. de Wolf
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+ 31) 20-444 7488
E-mail: lammert@chem.vu.nl bzw. bicklht@chem.vu.nl
Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Vakgroep voor Kristal- en Structuurchemie
Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Die Autoren danken dem CAOS/CAMM Centrum, Katholieke Universiteit Nijmegen, und der Theoretischen Sektion, Vrije Universiteit, für Computerzeit. Diese Untersuchungen wurden unterstützt von der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit finanziellen Mitteln der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO).

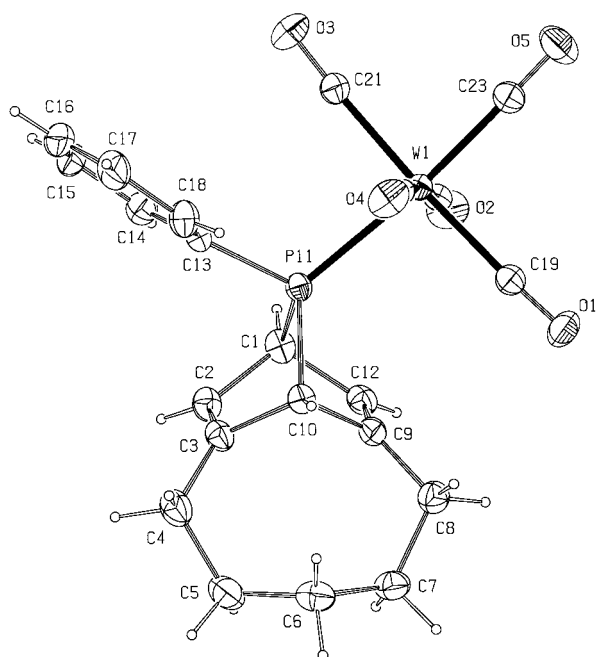


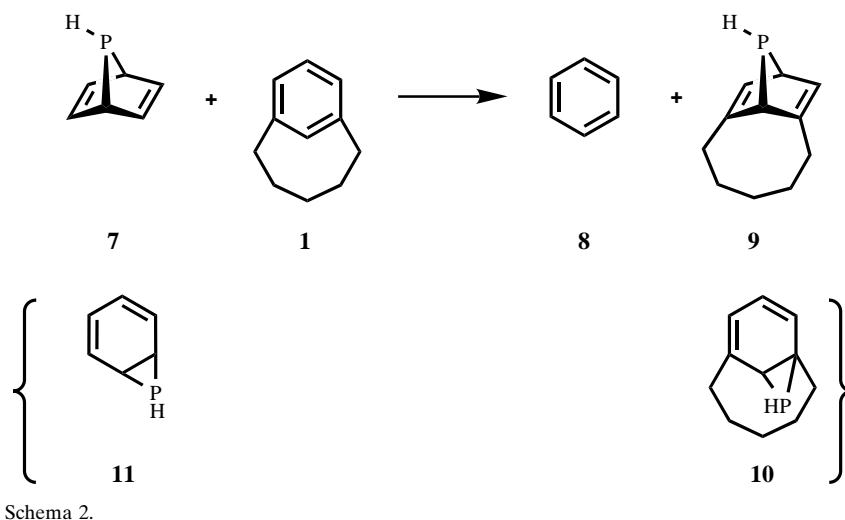
Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W1-P11 2.487(1), P11-C13 1.817(4), P11-C1 1.864(4), P11-C10 1.874(4), C1-C2 1.526(6), C1-C12 1.540(5), C2-C3 1.331(6), C3-C10 1.529(5), C9-C12 1.334(6), C9-C10 1.527(5); C13-P11-C1 107.92(18), C13-P11-C10 109.15(17), C1-P11-C10 79.74(17), C13-P11-W1 111.27(12), C1-P11-W1 121.42(14), C10-P11-W1 123.30(12), C2-C1-C12 106.5(3), C2-C1-P11 100.8(3), C12-C1-P11 95.6(2), C3-C2-C1 111.2(3), C2-C3-C10 109.6(3), C12-C9-C10 109.7(3), C9-C10-C3 105.1(3), C9-C10-P11 97.1(3), C3-C10-P11 102.0(2), C9-C12-C1 110.8(3), C3-C4-C5 112.6(4), C4-C5-C6 117.3(5), C5-C6-C7 117.1(4), C6-C7-C8 118.5(5), C7-C8-C9 111.9(4); C1-C2-C3-C4-165.1(4), C8-C9-C12-C1 169.0(0).

(Schema 2) ergab eine Reaktionsenthalpie von -140 kJ mol^{-1} . Dieser Wert entspricht beinahe der Spannungsenergie von **1** (174 kJ mol^{-1}) und zeigt, daß die Spannung in **9** (und entsprechend in **4**) erheblich verringert sein muß, was auf das Fehlen der „Anti-Bredt“-Situation (vgl. die formelle Doppelbindung zwischen C6 und C11 in **1**) zurückzuführen ist. Weiterhin folgt hieraus, daß die entsprechende Rückreaktion vermutlich in derselben Größenordnung endotherm ist; dies erklärt die Stabilität von **4**. Dagegen entsteht bei der analogen cheletropen Spaltung von **2** (neben dem intermediären **3**) ein ebenes, spannungsfreies Benzolderivat, so daß diese Reaktion problemlos abläuft.^[2a]

Die Berechnungen stützen auch die These, daß die Reaktion von **3** mit **1** eine direkte 1,4-Addition ist. Nach der Grenzorbitaltheorie ist diese Reaktion vor allem durch die Wechselwirkung zwischen dem HOMO oder HOMO-1 von **1** und dem LUMO von **3** bestimmt (Abb. 2). Sowohl das HOMO (-8.10 eV) wie auch das HOMO-1 (-8.42 eV) von **1** liegen deutlich höher als die entsprechenden HOMOs des *m*-Xylols (RHF/6-31G*^[13] -8.59 eV bzw. -8.89 eV); hierdurch wird in jedem Fall die Aktivierungsbarriere der Cycloaddition ernie-

drigt. Da das HOMO von **1** in der Spiegelebene des Moleküls einen Knoten hat, könnte die Wechselwirkung mit dem LUMO von **3** nur zur 1,2-Addition an C6/C7 unter Bildung von **6** führen (Schema 1). Dieser Reaktionsweg ist jedoch unwahrscheinlich, da er die „Bredt-Spannung“ nicht wesentlich abbaut, abgesehen davon, daß man komplizierte Umlagerungen postulieren müßte, um von **6** zu **4** zu gelangen. Die 1,2-Addition an C6/C11, die zu dem weniger gespannten **5** führen würde (Aufhebung der „Anti-Bredt-Doppelbindung“ zwischen C6 und C11!), kann nur über das HOMO-1 verlaufen, ist aber wegen des kleinen Koeffizienten an C6 ungünstig. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die Addition von **3** an **1** durch die Wechselwirkung zwischen dem LUMO von **3** und dem HOMO-1 von **1** an C8 und C11 stattfindet; wie aus Abbildung 2 ersichtlich, ist dies eine symmetrieerlaubte 1,4-Addition. Günstige Faktoren für diesen Reaktionsweg sind: 1) die hohen Koeffizienten des HOMO-1 an C8 und C11; 2) die Bootform des aromatischen Rings von **1** sowie die Pyramidalisierung an C8 und vor allem an C11, welche die für die Cycloaddition erforderliche Strukturänderung minimieren; 3) die Erhöhung der Elektronendichte an der konkaven Seite des Bootes von **1**, welche die Überlappung mit **3** verbessert; 4) der Energiegewinn, der im Modell (Schema 2) bei der Bildung von **9** noch 9.2 kJ mol^{-1} größer ist als bei **10**. Dies steht im Gegensatz zu der Addition des Phosphinids HP^{\bullet} an (ebenes) Benzol, wobei das 1,2-Addukt **11** stabiler ist als das 1,4-Addukt **7** (Schema 2; ADF: 65.8 kJ mol^{-1} ; $\text{MP2}(\text{fc})/6-31\text{G}^*$: $53.1 \text{ kJ mol}^{-1[9]}$).

Zusammenfassend kann man feststellen, daß sowohl die experimentellen Daten wie auch die theoretische Analyse für



Schema 2.

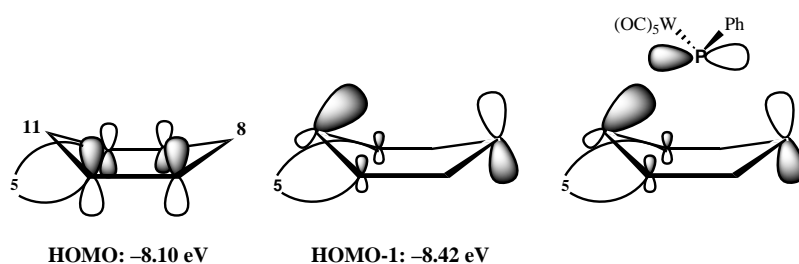


Abb. 2. Grenzorbitale von **1** und **3**.

eine direkte, einstufige 1,4-Addition des Phosphiniden-Komplexes **3** an das Aren **1** sprechen.

Experimentelles

4: Eine Lösung von **1** (41 mg, 0.28 mmol), **2** (177 mg, 0.27 mmol) und ungefähr 10 Mol% CuCl in wasserfreiem Toluol (1.5 mL) wurde unter Stickstoff 2 h auf 55 °C erhitzt. Nach Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum wurde der Rückstand in Pentan/Benzol (9:1) gelöst, an Kieselgel chromatographiert und danach aus Pentan kristallisiert; dies lieferte **4** als hellgelbe Kristalle (81 mg, 0.14 mmol, 52%), Schmp. 83 °C. ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 191.1 (¹J(P, W) = 224.4 Hz); [¹H]¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.81 (s; C6), 33.08 (s; C4), 33.4 (s; C5), 33.4 (s; C5), 33.4 (s; C8), 33.55 (s; C7), 52.17 (d, ¹J(C, P) = 20.2 Hz; C10), 60.64 (d, ¹J(C, P) = 26.2 Hz; C1), 128.17 (d, ³J(C, P) = 7.3 Hz; *m*-Ar, C15, C17), 128.39 (d, ²J(C, P) = 8.8 Hz; *o*-Ar, C14, C18), 128.77 (d, ⁴J(C, P) = 0.9 Hz; *p*-Ar, C16), 129.33 (d, ²J(C, P) = 4.2 Hz; C2), 129.96 (d, ²J(C, P) = 17.3 Hz; C12), 142.75 (d, ¹J(C, P) = 17.2 Hz; *ipso*-Ar, C13), 154.20 (d, ²J(C, P) = 6.2 Hz; C3), 154.89 (d, ²J(C, P) = 21.2 Hz; C9), 196.81 (d, ²J(C, P) = 6.7 Hz; *cis*-CO, C19–C22), 199.74 (d, ²J(C, P) = 23.7 Hz; *trans*-CO, C23); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.963 (m, ²J(H, H) = – 14.0, ³J(H, H) = 10.8, ³J(H, H) = 9.2, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 1.2 Hz; H6), 1.068 (m, ²J(H, H) = – 14.5, ³J(H, H) = 11.8, ³J(H, H) = 9.2, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 1.2 Hz; H10), 1.438 (m, ²J(H, H) = – 15.7, ³J(H, H) = 9.2, ³J(H, H) = 9.2, ³J(H, H) = 1.1, ³J(H, H) = 1.1 Hz; H7), 1.912 (m, ²J(H, H) = – 15.7, ³J(H, H) = 9.8, ³J(H, H) = 9.8, ³J(H, H) = 1.2, ³J(H, H) = 1.2 Hz; H8), 2.041 (m, ²J(H, H) = – 14.0, ³J(H, H) = 9.8, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 1.1, ⁴J(H, H) ≈ 1.0 Hz; H5), 2.110 (m, ²J(H, H) = – 13.1, ³J(H, H) = 10.8, ³J(H, H) = 4.2, ⁴J(H, H) ≈ 1.2 Hz; H3), 2.160 (m, ²J(H, H) = – 14.5, ³J(H, H) = 9.8, ³J(H, H) = 4.6, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 1.1, ⁴J(H, H) ≈ 1.0 Hz; H9), 2.372 (m, ²J(H, H) = – 13.1, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 4.2, ⁴J(H, H) < 1 Hz; H4), 2.453 (m, ²J(H, H) = – 13.2, ³J(H, H) = 11.8, ³J(H, H) = 4.6, ⁴J(H, H) ≈ 1.6 Hz; H12), 2.762 (m, ²J(H, H) = – 13.2, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 4.2, ⁴J(H, H) < 1 Hz; H11), 3.482 (m, ⁴J(H, H) = 2.6, ⁴J(H, H) = 1.4, ⁴J(H, H) = 1.4, ²J(H, P) = 2.8 Hz; H13), 3.878 (m, ³J(H, H) = 4.2, ³J(H, H) = 3.8, ⁴J(H, H) = 2.6, ²J(H, P) ≈ 0.3 Hz; H1), 5.951 (m, ³J(H, H) = 3.8, ⁴J(H, H) = 1.4, ⁴J(H, H) < 1, ⁴J(H, H) ≈ 1.2, ³J(H, P) = 7.6 Hz; H2), 6.466 (m, ³J(H, H) = 4.2, ⁴J(H, H) = 1.4, ⁴J(H, H) < 1, ⁴J(H, H) ≈ 1.6, ³J(H, P) = 8.0 Hz; H14), 7.159 (m, ³J(H, H) = 7.6, ⁴J(H, H) = 1.6, ⁴J(H, H) = 1.2, ³J(H, H) = 0.6, ³J(H, P) = 8.9 Hz; *o*-Ar), 7.286 (m, ³J(H, H) = 7.5, ⁴J(H, H) = 1.2, ³J(H, P) = 1.3; *p*-Ar), 7.358 (m, ³J(H, H) = 7.6, ³J(H, H) = 7.5, ⁴J(H, H) = 1.4, ⁵J(H, H) = 0.6, ⁴J(H, P) = 1.9 Hz; *m*-Ar). Hochauflösungs-MS: C₂₂H₁₉O₅P¹⁸²W [M⁺] ber.: *m/z* 578.0480, gef. 578.0479 ± 0.0004. Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₁₉O₅PW: C, 45.70; H, 3.31; P, 5.36; gef. C, 45.28; H, 3.27; P, 5.32.

Eingegangen am 30. Dezember 1997 [Z 11304]

Stichwörter: Additionen • Cyclophane • Dichtefunktionalrechnungen • Phosphor • P-Liganden

vorliegen: L. D. Quin, J. Sczewczyk in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 352–366.

- [5] a) L. W. Jenneskens, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 585; b) H. Mayr, U. W. Heigl, *ibid.* **1985**, 97, 567 bzw. **1985**, 24, 579; c) N. A. Le, M. Jones, Jr., F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8491; d) P. A. Kraakman, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, 111, 8534.
- [6] F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *Adv. Strain Org. Chem.* **1993**, 3, 185.
- [7] a) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fisher, J. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667; b) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fisher, J. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484; c) A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, 1, 1488.
- [8] K. Lammertsma, C. M. D. Komen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *Organometallics* **1997**, 16, 4145.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: C₂₂H₁₉O₅PW, *M_r* = 578.19, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 9.8924(7), *b* = 9.9756(6), *c* = 12.7670(9) Å, *α* = 110.216(5), *β* = 89.861(6), *γ* = 118.064(5)°, *V* = 1023.6(1) Å³, *Z* = 2, *ρ_{ber.}* = 1.876 g cm^{–3}, *T* = 150(2), *K*, (sin *θ*/*λ*)_{max} = 0.649 Å^{–1}, durchsichtige, farblose Kristalle 0.22 × 0.22 × 0.62 mm, gemessene Reflexe: 8335, unabhängige Reflexe: 4694 (*R_{int}* = 0.0373), *R*-Werte (*I* > 2σ(*I*)): *R*1 = 0.0268, *wR*2 = 0.0624, alle Daten: *R*1 = 0.0315, *wR*2 = 0.0643. Diffraktometer: Enraf-Nonius CAD4T mit rotierender Anode. Strukturlösung mit automatisierten Patterson-Methoden (DIRDIF-96^[14]). Strukturverfeinerung mit SHELXL-97^[15] gegen *F*². 338 Parameter, keine Restraints. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren und Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Die Absorptionskorrektur (Routine DELABS), die graphische Darstellung der Struktur und die Überprüfung auf höhere Symmetrie wurden mit dem Programm PLATON^[16] durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) für die Struktur von **4** wurden als „supplementary publication no. CCDC-100938“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail deposit @ccdc.cam.ac.uk).
- [11] L. W. Jenneskens, J. C. Klammer, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 238.
- [12] Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Amsterdam-Density-Functional(ADF)-Programm, Version 2.2.3, ausgeführt: a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41; b) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84; c) C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends in *Methods and Techniques for Computational Chemistry* (Hrsg.: E. Clementi, G. Corongiu), STEF, Cagliari, Italien, **1995**, S. 305–395.
- [13] Die RHF/6-31G*-Berechnungen wurden mit dem Gaussian-94-Programm ausgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Chioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [14] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRDIF Program System*, Technischer Bericht des kristallographischen Labors der Universität Nijmegen, Nijmegen, Niederlande, **1996**.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C-34.