

Notizen

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 10¹⁾

Synthese eines 1,3-Azaphosphetidins mit exocyclischer (PC)-Doppelbindung

Rolf Appel*, Mechthild Halstenberg, Falk Knoch und Holger Kunze

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 20. August 1981

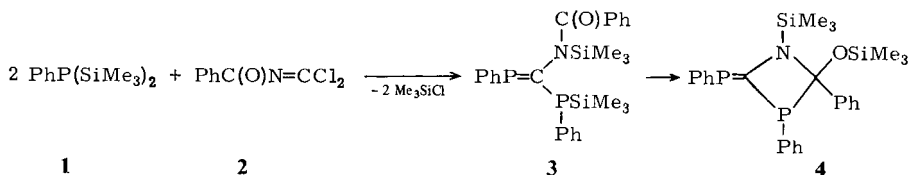
Low-Coordinated Phosphorus Compounds, 10¹⁾

Synthesis of a 1,3-Azaphosphetidine with Exocyclic (PC) Double Bond

Interaction of phenylbis(trimethylsilyl)phosphane (**1**) with benzoylisocyanide dichloride (**2**) yields via halosilane condensation primarily the (phosphinomethylene)phosphane **3**, which gives under cyclisation and (P → O) migration of silyl the isomeric 1,3-azaphosphetidine **4** (X-ray datas).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionen der Silylphosphane mit Isocyanid-dichloriden^{2,3)} fand auch das Benzoylisocyanid-dichlorid (**2**) Anwendung. Seine Umsetzung mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**1**) im Molverhältnis 1 : 2 führt erwartungsgemäß unter Zweifachkondensation und Silylverschiebung zum (Phosphinomethylen)phosphan **3**, welches die für diese Verbindungsklasse charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten aufweist⁴⁾.

3 unterliegt vor allem in polaren Lösungsmitteln einer bei höheren Temperaturen entsprechend schnell verlaufenden intramolekularen 1,2-dipolaren Additionsreaktion des Silylphosphors an die Carbonylgruppe unter gleichzeitiger (P → O)-Silatropie. Auf diese Weise entsteht das 1,3-Azaphosphetidin **4** mit einer exocyclischen Phenylphosphiniden-Gruppierung.



Die blaßgelbe, bei 125 °C schmelzende kristalline Verbindung **4** kann auch direkt durch Umsetzung von **1** mit **2** in siedendem Acetonitril erhalten werden.

Da die Cyclisierungsreaktion unter asymmetrischen Bedingungen verläuft, d. h. neben dem bereits vorhandenen chiralen Phosphanphosphor ein zweites chirales Zentrum (durch den Übergang des Carbonylkohlenstoffs vom sp²- in den sp³-hybridisierten Zustand) gebildet wird, sollte mit dem Auftreten von Diastereomeren zu rechnen sein. Spektroskopische Befunde hingegen weisen auf einen streng stereospezifischen Verlauf hin, dessen Ursache wir in dem Mehrzentrencharakter der Reaktion sehen.

Chem. Ber. **115**, 2371 – 2373 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0606 – 2371 \$ 02.50/0

Diese Überlegungen werden durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, die ausschließlich das Vorliegen der 2*R*, 3*R*- sowie der 2*S*, 3*S*-konfigurierten Spezies aufweist.

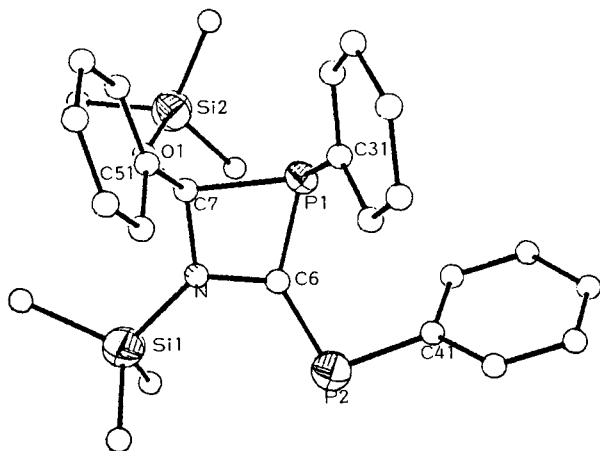


Abb.: Molekülstruktur von **4**; **4** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1073.9(2)$, $b = 1182.2(5)$, $c = 2211.7(6)$ pm, $\beta = 93.01(2)$, $V = 2804.1 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.17$ g/cm³. Es wurden 6442 unabhängige Reflexe gemessen (NICOLET R 3 m, ω -scan), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL), Verfeinerung bis $R_w = 0.054^*$

Tab.: Signifikante Abstände und Winkel in **4**

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
P1 - C6	184 (1)	C6 P1 C7	72.3 (2)
P1 - C7	194 (1)	C6 P1 C31	105.6 (2)
P1 - C31	182 (1)	C7 P1 C31	104.8 (2)
P2 - C6	170 (1)	C6 P2 C41	101.2 (2)
P2 - C41	183 (1)	P1 C6 P2	136.1 (3)
Si1 - N	178 (1)	P1 C6 N	95.9 (3)
Si2 - O1	165 (1)	P2 C6 N	128.0 (3)
O1 - C7	139 (1)	C6 N Si1	128.4 (3)
N - C6	138 (1)	C7 N Si1	129.0 (3)
N - C7	148 (1)	C7 N C6	102.5 (3)
C7 - C51	151 (1)	Si2 O1 C7	133.8 (3)
		P1 C7 O1	116.3 (3)
		P1 C7 N	88.5 (3)
		P1 C7 C51	114.6 (3)
		O1 C7 N	112.5 (3)
		N C7 C51	114.3 (4)

Der verkürzte N - C6-Bindungsabstand (138 pm) und die leicht aufgeweitete C6-P2-Doppelbindung (170 pm) weisen auf eine partielle Elektronendelokalisierung über diesen Bereich hin. In

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50129, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

der parallelen Anordnung der Phenylringe an P1 und C7 und der damit verbundenen Abstoßung ist die Ursache für die starke Bindungsaufweitung zwischen beiden Atomen zu sehen, die mit 194 pm Teilbindungscharakter hat.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Varian CFT 20, 32.2 MHz, H_3PO_4 ext., $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.; einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. Sämtliche Arbeitsoperationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (**1**)⁵ und Benzoylisocyanid-dichlorid (**2**)⁶ wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

{[Benzoyl(trimethylsilyl)amino][phenyl(trimethylsilyl)phosphino]methylen}phenylphosphan (**3**) konnte wegen seiner Isomerisierungstendenz nur aufgrund seiner strukturdiagnostisch signifikanten NMR-Daten⁴) identifiziert werden: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = +155.3$ (d, $^2J(\text{P}^{\text{a}}\text{P}^{\text{b}}) = 160$ Hz, $\text{P}^{\text{a}} = \text{C}$), -39.6 (d, $^2J(\text{P}^{\text{a}}\text{P}^{\text{b}})$ s. o., $\text{P}^{\text{b}}\text{Si}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = +193.3$ (dd, $J(\text{P}^{\text{a}} = \text{C}) = 71$ Hz, $J(\text{P}^{\text{b}}\text{C}) = 39.5$ Hz, $\text{P} = \text{C}$); ausgewählte Daten.

2,3-Diphenyl-4-(phenylphosphiniden)-2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)-1,3-azaphosphetidin (**4**): Zu einer siedenden Lösung von 10.2 g (40.0 mmol) **1** in 120 ml Acetonitril wird unter Magnetühren innerhalb von 12 h eine Lösung von 4.04 g (20.0 mmol) **2** in 60 ml Acetonitril getropft. Anschließend engt man die Reaktionslösung auf das halbe Volumen ein. Nach beendeter Kristallisation wird der Rückstand über eine geschlossene Fritte filtriert und aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 3.2 g (32%) **4** vom Schmp. 125°C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = +112.7$ (d, $^2J(\text{P}^{\text{a}}\text{P}^{\text{b}}) = 22.1$ Hz, $\text{P}^{\text{a}} = \text{C}$), $+72.3$ (d, $^2J(\text{P}^{\text{a}}\text{P}^{\text{b}})$ s. o., $\text{P}^{\text{b}}\text{C}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.0$ (d, $^4J(\text{P}^{\text{b}}\text{C}) = 8$ Hz, NSiC), $+2.3$ (d, $^4J(\text{P}^{\text{b}}\text{C}) = 7.2$ Hz, OSiC), $+96.3$ (dd, $J(\text{P}^{\text{b}}\text{C}) = 11.7$ Hz, $^3J(\text{P}^{\text{a}}\text{C}) = 9.2$ Hz, NCO), $+197.3$ (dd, $J(\text{P}^{\text{a}}\text{C}) = 60.6$ Hz, $J(\text{P}^{\text{b}}\text{C}) = 90.3$ Hz, $\text{P}^{\text{a}} = \text{C}$), der komplexe Phenylteil wurde nicht ausgewertet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NOP}_2\text{Si}_2$ (493.0) Ber. C 63.26 H 6.74 N 2.84 O 3.24 P 12.55 Si 11.38
Gef. C 63.07 H 6.78 N 2.92 O 3.81 P 12.40 Si 11.50

- ¹) 9. Mitteil.: R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, Chem. Ber. **115**, 1617 (1982).
- ²) R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 936 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 873 (1979).
- ³) R. Appel und B. Laubach, Tetrahedron Lett. **1980**, 2497.
- ⁴) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- ⁵) R. Appel und K. Geisler, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- ⁶) T. B. Johnson und L. H. Chernoff, J. Am. Chem. Soc. **34**, 164 (1912).

[311/81]