

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 12¹⁾

Diels-Alder-Reaktionen von Phosphaalkenen

Rolf Appel*, Stephan Korte, Mechthild Halstenberg und Falk Knoch

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

Eingegangen am 5. März 1982

Bei der Umsetzung von *N,N'*-Diorganylhydrazinen **1a–e** mit Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**) entstehen die Diazadiphosphahexadiene **3a–e** als nicht isolierbare Zwischenprodukte. Sie reagieren unter Einbeziehung zweier PC-Doppelbindungen zu den Tricyclen **5a–e**, vermutlich über eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Die α -C-verzweigten Hydrazine **1f–h** reagieren unter Monosubstitution zu den Phosphaalkenen **6f–h**. Diese überraschenden Ergebnisse wurden spektroskopisch und teilweise durch Röntgenstrukturanalyse gesichert, sie sind weitere Indizien für die Verwandtschaft der PC-Doppelbindung mit den olefinischen Systemen.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 12¹⁾

Diels Alder Reactions of Phosphaalkenes

N,N'-Diorganylhydrazines **1a–e** react with chloro[phenyl(trimethylsilyl)methylene]phosphane (**2**) to yield the diazadiphosphahexadienes **3a–e** as non isolable intermediates. **3a–e** give an intramolecular Diels Alder reaction with participation of two PC double bonds to form the tricyclic compounds **5a–e**. The α -C-branched hydrazines **1f–h** yield the phosphaalkenes **6f–h** via mono-substitution. These surprising results are confirmed by spectroscopy as well as partly by X-ray structure determination. This observation is another evidence for the relationship between the PC double bond and the olefin systems.

Die Erforschung der Phosphaalkene oder Alkylidenphosphane, die Phosphor der Koordinationszahl 2 enthalten, ist in den letzten fünf Jahren erstaunlich vorangekommen, wie die erste zusammenfassende Übersicht zeigt²⁾. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die PC-Doppelbindung in mancher Hinsicht mit der CC-Doppelbindung vergleichbar ist. Dies wurde u. a. auch durch den Nachweis pericyclischer Reaktionen wie der Cope-Reaktion^{3,4)} belegt.

Auf der Suche nach weiteren Phospha-Cope-Umlagerungen haben wir jetzt die *N,N'*-Dialkylhydrazine **1a–e** mit Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**) zu den Hexadienen **3a–e** umgesetzt (Gl. 1), welche an den charakteristischen ³¹P-NMR-Signalen bei $\delta = 239–245$ ppm zu erkennen sind. Diese Verschiebungswerte stimmen mit den bisher beobachteten Werten für die >C=P-N< -Gruppierung überein⁵⁾. **3a–e** sind allerdings nicht stabil und reagieren im Laufe von 24–48 h zu einer neuen Substanzgruppe gleicher Zusammensetzung und Molekülgröße, deren ³¹P-NMR-Spektrum unterschiedliche Phosphoratome (AB-System mit Kopplungskonstanten ²J(PCP) = 12.5–15.0 Hz) anzeigen und deren ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zu-

die Aktivierungsenthalpie durch den Wegfall des Entropieterms herabgesetzt ist, erklärt werden kann. Diese Begünstigung ist wiederholt dargelegt worden. So reagieren z. B. Styroleinheiten schon bei 130°C in intramolekularen Reaktionen mit nicht aktivierten Doppelbindungen⁶⁾, während Styrol und Vinylnaphthalin stark aktivierte Enkomponenten und/oder drastische Bedingungen erfordern⁷⁾.

Das Wirksamwerden des Entropiefaktors erklärt vermutlich auch, weshalb Amino(phenylmethyl)phosphane mit sehr ähnlichen elektronischen Verhältnissen stabil sind und keine intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen eingehen⁵⁾. Zum anderen laufen die bisher bekannten pericyclischen Reaktionen unter Beteiligung von PC-Doppelbindungen bei erheblich niedrigeren Temperaturen ab als die entsprechenden carbaanaloge Reaktionen. Während die Cope-Umlagerung der Hexadiene in Abhängigkeit der Substituenten erst bei höheren Temperaturen (>100°C) abläuft, zeigt 1,6-Diphospha-1,5-hexadien diese Reaktion ab -10°C⁴⁾ und 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien sogar schon bei -70°C³⁾. Ebenso reagieren Benzol und seine Derivate mit Hexafluor-2-butin erst bei 200°C⁸⁾, Phosphabenzol und seine Abkömmlinge dagegen schon ab 100°C⁹⁻¹⁴⁾.

Um die Leichtigkeit pericyclischer Reaktionen der PC-Doppelbindungen zu erklären, lassen sich als Gründe der – verglichen mit der CC-Doppelbindung – hohe Energiegehalt und die Größe und Gestalt der 3p-Orbitale des Phosphors anführen, die eine frühe Wechselwirkung schon bei geringerer Annäherung ermöglichen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Argonatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. **1a**¹⁵⁾, die Hydrazine **1b** – **e**¹⁶⁾, die Dilithiumhydrazide **7f**¹⁷⁾ und **h**¹⁸⁾ sowie das Methylenphosphan **2**¹⁹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT 80 A, EM 390 oder Bruker WH 90 Spektrometer. – ³¹P-NMR-Spektren: Varian CFT 20 Spektrometer. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – Massenspektren: LKB 9000 S Spektrometer.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tricycloverbindungen 5a – e: Zu 9.31 g (40.7 mmol) Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**) und 4.11 g (40.7 mmol) Triethylamin in 300 ml *n*-Pentan fügt man in einem Guß 20.35 mmol der *N,N'*-Diorganylhydrazine **1a** – **e**, worauf sich schlagartig Aminhydrochlorid abscheidet. Die Reaktionsmischung wird 48 h gerührt und anschließend filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 15 ml Acetonitril zugegeben, worauf sich **5a** und **b** als Feststoffe, **5c** – **e** als rote Öle abscheiden.

10,11-Dimethyl-12-phenyl-8,12-bis(trimethylsilyl)-10,11-diaza-1,9-diphosphatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]-dodeca-2,4,6-trien (5a): Der abgeschiedene Niederschlag wird aus Ether umkristallisiert. Ausb. 5.6 g (62%), Schmp. 119°C.

C₂₂H₃₄N₂P₂Si₂ (444.6) Ber. C 59.42 H 7.71 N 6.30 P 13.93 Si 12.63
Gef. C 59.39 H 7.67 N 6.33 P 14.00 Si 12.70
Molmasse 436 (kryoskop. in Benzol), 444 (MS)

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten von **3a–e** und **5a–f, h^{a)}** (Numerierung der P-Atome wie in Abb. 1)

	$3^{\text{b)}$ (s)		P1(d)	$5^{\text{c)}$	$^2J(\text{PCP})$ [Hz]	P2(d)
a	244.8	a	34.5		12.5	68.3
b	239.8	b	23.2		13.4	52.3
c	238.7	c	23.0		13.6	52.6
d	240.6	d	22.0		13.6	52.2
e	242.8	e	21.9		13.8	53.1
		f	13.2		15.0	56.0
		h	19.6		14.9	55.8

^{a)} Externer Standard 85proz. H_3PO_4 . – ^{b)} In der Reaktionslösung direkt nach Zugabe des Hydrazins gemessen, als Lockmittel C_6D_6 zugesetzt. – ^{c)} Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$.

*Röntgenstrukturdaten von 5a**: Säulenförmige Kristalle, aus Ether gewonnen. Meßkristall mit den Maßen $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm. Automatisches Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3, Mo- K_{α} -Strahlung). Winkelbereich $2\Theta = 3$ Grad bis $2\Theta = 60$ Grad. 7290 Reflexe, 3855 mit $I > 1.5\sigma(I)$ „beobachtet“.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel von **5a**

Bindungslängen (pm)				Bindungswinkel ($^{\circ}$)			
P (1) – N (1)	171.4	Si (2) – C (2)	186.3	C (8) – P (1) – N (1)	104.3	C (13) – C (4) – P (1)	111.1
P (2) – N (2)	172.0	Si (2) – C (19)	187.1	C (4) – P (1) – N (1)	94.8	P (2) – C (4) – Si (1)	120.5
P (1) – C (8)	184.0	Si (2) – C (20)	186.9	C (8) – P (1) – C (4)	101.6	C (13) – C (4) – Si (1)	104.3
P (2) – C (3)	185.9	C (7) – C (8)	140.4	C (4) – Si (1) – C (1)	115.3	C (13) – C (4) – P (2)	105.2
P (1) – C (4)	183.6	C (8) – C (9)	138.5	C (4) – Si (1) – C (21)	109.5	P (2) – C (3) – Si (2)	112.0
P (2) – C (4)	188.4	C (9) – C (10)	137.6	C (4) – Si (1) – C (22)	109.0	C (7) – C (3) – Si (2)	116.6
N (1) – N (2)	145.6	C (10) – C (11)	137.8	C (21) – Si (1) – C (1)	108.7	C (7) – C (3) – P (2)	120.3
N (1) – C (5)	146.4	C (11) – C (12)	137.6	C (1) – Si (1) – C (22)	105.0	C (8) – C (7) – C (3)	123.1
N (2) – C (6)	148.0	C (12) – C (7)	138.9	C (21) – Si (1) – C (22)	109.3	C (12) – C (7) – C (3)	120.2
C (3) – C (7)	152.1	C (13) – C (14)	138.2	C (3) – Si (2) – C (2)	114.4	C (8) – C (7) – C (12)	116.6
C (3) – Si (2)	192.9	C (14) – C (15)	138.1	C (3) – Si (2) – C (19)	110.6	C (7) – C (8) – P (1)	126.1
C (4) – Si (1)	192.3	C (15) – C (16)	138.7	C (3) – Si (2) – C (20)	109.5	C (9) – C (8) – P (1)	113.8
C (4) – C (13)	154.6	C (16) – C (17)	138.7	C (2) – Si (2) – C (19)	108.8	C (9) – C (8) – C (7)	120.0
Si (1) – C (1)	186.5	C (17) – C (18)	136.5	C (2) – Si (2) – C (20)	108.3	C (7) – C (12) – C (11)	122.9
Si (1) – C (21)	186.1	C (18) – C (13)	139.1	C (19) – Si (2) – C (20)	104.7	C (8) – C (9) – C (10)	122.0
Si (1) – C (22)	184.7			N (2) – P (2) – C (4)	94.9	C (9) – C (10) – C (11)	118.6
				N (2) – P (2) – C (3)	100.9	C (10) – C (11) – C (12)	119.8
				C (3) – P (2) – C (4)	105.5	C (4) – C (13) – C (18)	122.2
				P (1) – N (1) – N (2)	115.8	C (4) – C (13) – C (14)	121.2
				P (1) – N (1) – C (5)	115.4	C (14) – C (13) – C (18)	116.6
				N (2) – N (1) – C (5)	110.8	C (13) – C (14) – C (15)	122.2
				N (1) – N (2) – P (2)	113.6	C (14) – C (15) – C (16)	119.5
				C (6) – N (2) – P (2)	116.0	C (15) – C (16) – C (17)	118.8
				C (6) – N (2) – N (1)	109.2	C (16) – C (17) – C (18)	121.5
				Si (1) – C (4) – P (1)	113.9	C (13) – C (18) – C (17)	121.5
				P (1) – C (4) – P (2)	101.6		

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50165, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Monokline Symmetrie mit der Elementarzelle (25 unabhängige Reflexe):

$a = 1846.6$ (6) pm	$\alpha = 90.0^\circ$
$b = 1070.6$ (3) pm	$\beta = 106.95^\circ$ (2)
$c = 1324.7$ (3) pm	$\gamma = 90.0^\circ$
$d = 1.18$ g/cm ³ ($Z = 4$), Raumgruppe $P2_1/C$	

Asymmetrische Einheit: 28 Atome (2 Si, 2 P, 2 N, 22 C). Struktur und Verfeinerung mit direkten Methoden (SHELXTL-Programm). $R = 0.075$, $R_w = 0.057$ (anisotrope Nicht-Wasserstoffatome, Gewichtung der Reflexe, isotrope Wasserstoffatome).

Tab. 3. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten von **5a** – **f**, **h** (interner Standard Tetramethylsilan, δ -Werte in ppm, Atomnumerierung wie in Abb. 1)

	¹ H-NMR (CDCl ₃) ^{a)}				
	1-H	2-H	3-H	5-H	6-H
5a	–0.35 (s)	0.4 (d, 1.6)	2.5 (d, 12.0)	2.5 (d, 15)	2.05 (d, 15)
5b	–0.45 (s)	0.45 (d, 2.0)	2.3 (d, 11.1)	2.5 (m)	2.8 (m)
5c	–0.4 (s)	0.5 (d, 2.0)	2.4 (d, 8.0)	2.6 (m)	2.7 (m)
5f	–0.4 (s)	0.4 (d, 1.8)	2.5 (d, 9.0)	2.5 (m)	2.7 (m)
5h	–0.45 (s)	0.55 (d, 2.1)	2.2 (d, 8)	–	–

	¹³ C-NMR (CDCl ₃) ^{b)}		
	C1	C2	C3
5a	0.5 (dd, 3.0, 1.1)	2.4 (d, 11.7)	42.1 (dd, 43.8, 1.2)
5b	0.4 (d, 2.8)	2.0 (d, 11.7)	42.0 (d, 41.5)
5h	–0.2 (d, 1.1)	1.5 (d, 10.5)	36.6 (d, 42.7)

	C4	C5	C6
5a	47.6 (dd, 48.1, 29.0)	38.0 (dd, 8.4, 0.8)	42.3 (dd, 20.5, 2.8)
5b	46.7 (dd, 48.4, 26.3)	46.4 (d, 6.0)	50.3 (dd, 14.9, 3.1)
5h	–	–	–

^{a)} In Klammern Multiplizitäten und folgende Kopplungskonstanten in Hz: 2-H: ⁴J(P2,H); 3-H: ²J(P2,H); 5-H: ³J(P1,H) und 6-H: ³J(P2,H). Die Zuordnung wurde für **5a** durch Doppelresonanzexperimente gesichert und auf die übrigen Derivate übertragen. – ^{b)} In Klammern Multiplizitäten und folgende Kopplungskonstanten in Hz: C1: ³J(P2,C), ³J(P1,C); C2: ³J(P2,C); C3: ¹J(P2,C), ³J(P1,C); C4: ¹J(P2,C), ¹J(P1,C); C5: ²J(P1,C), ³J(P2,C); C6: ²J(P2,C), ³J(P1,C). Die Zuordnung wurde für **5a** durch Tripelresonanzexperimente gesichert und auf die übrigen Derivate übertragen.

10,11-Diethyl-12-phenyl-8,12-bis(trimethylsilyl)-10,11-diaza-1,9-diphosphatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]-dodeca-2,4,6-trien (5b): Der Niederschlag wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 5.3 g (55%), Schmp. 82°C.

$C_{24}H_{38}N_2P_2Si_2$ (472.7) Ber. C 60.98 H 8.10 N 5.93 P 13.11 Si 11.88
 Gef. C 60.95 H 8.12 N 6.14 P 13.02 Si 11.87
 Molmasse 464 (kryoskop. in Benzol), 472 (MS)

Darstellung von 5f und h: Eine Lösung von 23 mmol der Dilithiumhydrazide **7f** bzw. **h** in 20 ml Tetrahydrofuran wird langsam bei 0°C zu einer Lösung von 11.6 g (46 mmol) **2** in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und nach Versetzen mit 100 ml *n*-Pentan filtriert. Nach Einengen des Filtrats werden 30 ml Acetonitril zugegeben, worauf sich **5h** als Feststoff und **5f** nach längerem Stehenlassen bei –30°C als rotes

Öl abscheiden. Ausbeuten: **5f** 4.5 g (34%), verunreinigt, und **5h** 3.9 g (32%), Schmp. 138 °C (Pentan).

Hydrazinophosphane 6f – h: Es wird wie bei der Herstellung von **5a – e** verfahren, die Hydrazine **1f – h** werden im molaren Verhältnis von 1 : 1 mit **2** umgesetzt.

(1,2-Diphenylhydrazino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**6h**): Die filtrierte Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingengt und über Nacht bei – 30 °C stehengelassen. **6h** fällt kristallin aus und wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen weiteres **6h** gewonnen werden. Ausb. 10.6 g (69%), Schmp. 93 °C.

$C_{22}H_{25}N_2PSi$ (376.5) Ber. C 70.18 H 6.69 N 7.44 P 8.23
Gef. C 70.05 H 6.70 N 7.08 P 7.90
Molmasse 361 (kryoskop. in Benzol), 376 (MS)

(1,2-Diorganylhiazino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphane **6f** und **g**: Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Zugabe von 20 ml Acetonitril und längerem Stehenlassen scheiden sich **6f** und **g** als rote Öle ab.

Tab. 4. Spektroskopische Daten von **6f – h** (¹H- und ¹³C-NMR: Tetramethylsilan interner Standard, ³¹P-NMR: 85proz. H₃PO₄ extern; δ in ppm)

	IR (Film, CHCl ₃) [cm ⁻¹]	SiMe ₃	¹ H-NMR (CDCl ₃) ^{a)}		NH
			N ¹ – R	N ² – R	
6f	3350	0.1 (d, 2)	2.9 (m)	2.7 (m)	3.5 (breit)
6g	3360	0.1 (d, 1.8)	3.2 (m)	3.0 (m)	2.4 (breit)
6h	3350	0.1 (d, 1.8)	–	–	5.6 (breit)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) ^{b)}					
	SiMe ₃	P = C	N ¹ – C	N ² – C	
6f	0.4 (d, 11.0)	137.1 (d, 66.5)	62.2 (d, 24.3)	58.4 (d, angespalten)	
6g	0.7 (d, 12.4)	143.3 (d, 71.0)	62.9 (d, 19.1) ^{c)} 63.2 (d, 18.5)	54.8 (d, 3.7)	
6h	0.1 (d, 12.2)	161.7 (d, 67.4)	148.7 (d, 15.4)	148.8 (s)	
³¹ P-NMR (CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃)					
6g	248.7 (s)		6f	242.6 (s), 242.8 (s) ^{c)}	
			6h	240.4 (s)	

^{a)} In Klammern Multiplizitäten und – sofern bestimmbar – Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Wasserstoffkopplung in Hz. – ^{b)} In Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz. – ^{c)} Das Vorhandensein von zwei Signalen ist möglicherweise auf das Vorliegen von zwei Diastereomerenpaaren zurückzuführen.

¹⁾ 11. Mitteil.: R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4957.

²⁾ R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981).

³⁾ R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91**, 936 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 873 (1979).

⁴⁾ R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115**, 1617 (1982).

⁵⁾ R. Appel und U. Kündgen, *Angew. Chem.* **94**, 227 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.*

⁶⁾ W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89**, 10 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 10 (1977).

- 7) *E. Ciganek*, *J. Org. Chem.* **34**, 1923 (1969).
- 8) *C. Krespan*, *B. McKusik* und *T. Cairns*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3428 (1961).
- 9) *G. Märkl* und *F. Lieb*, *Angew. Chem.* **80**, 702 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 733 (1968).
- 10) *A. Ashe (III)* und *M. Gordon*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7596 (1972).
- 11) *Y. Kobayashi*, *I. Kumadaki*, *A. Ohsawa* und *H. Hamana*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715.
- 12) *Y. Kobayashi*, *S. Fujino* und *I. Kumadaki*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2465 (1981).
- 13) *T. Klebach*, *L. Turkenburg* und *F. Bickelhaupt*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1099.
- 14) *G. Märkl* und *K. Heier*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4369.
- 15) *C. Hurd* und *F. Cesark*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1417 (1967).
- 16) *R. Renaud* und *L. Leitch*, *Can. J. Chem.* **32**, 545 (1954).
- 17) *U. Wannagat* und *M. Schlingmann*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 7 (1974).
- 18) *M. George*, *D. Wittenberg* und *H. Gilman*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 361 (1959).
- 19) *R. Appel* und *A. Westerhaus*, *Angew. Chem.* **92**, 578 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 556 (1980).

[64/82]