

Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 18¹⁾

Synthese eines 2,3-Diphosphabicyclo[2.1.0]pentans durch intramolekulare Phosphaalken-Dimerisierung

Manfred Regitz* und Thomas Allspach

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

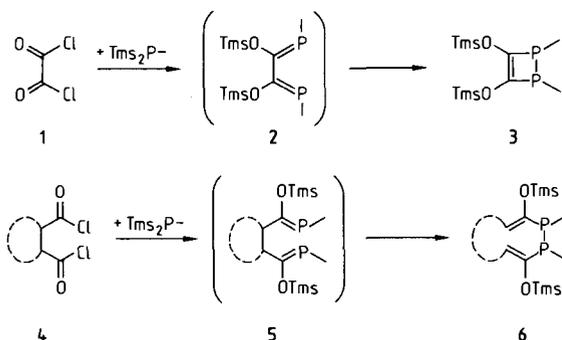
Eingegangen am 4. März 1987

Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 18¹⁾. — Synthesis of a 2,3-Diphosphabicyclo[2.1.0]pentane by Intra- molecular Phosphaalkene Dimerization

Dimethylmalonyl dichloride (7) reacts with lithium bis(trimethylsilyl)phosphide (THF-adduct) to yield the 2,3-diphosphabicyclo[2.1.0]pentane 11; the bis(phosphaalkene) 9 is supposed to be an intermediate of the reaction sequence.

Die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Tris(trimethylsilyl)phosphan bleibt nicht auf der Stufe silylierter Carbonsäurephosphide stehen, sondern liefert über eine nachfolgende 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung C-(silyloxy)substituierte Phosphaalkene²⁾. Für die Synthese von Phosphaalkinen^{3,4,5)} ist diese Umlagerung von entscheidender Bedeutung.

Überträgt man dieses Reaktionsschema auf Dicarbonsäuredichloride, so kommt es zur Bildung von Bis(phosphaalkenen), die im allgemeinen deshalb nicht isoliert werden können, weil sie spontane Folgereaktionen eingehen. So sind die aus Oxalsäuredichlorid (1) und Bis(trimethylsilyl)phosphanen erzeugten 1,4-Diphospha-1,3-diene 2 nicht direkt nachweisbar, da sie electrocyclische Ring-schlußreaktionen zu den Diphosphacyclobutenen 3 eingehen⁶⁾.

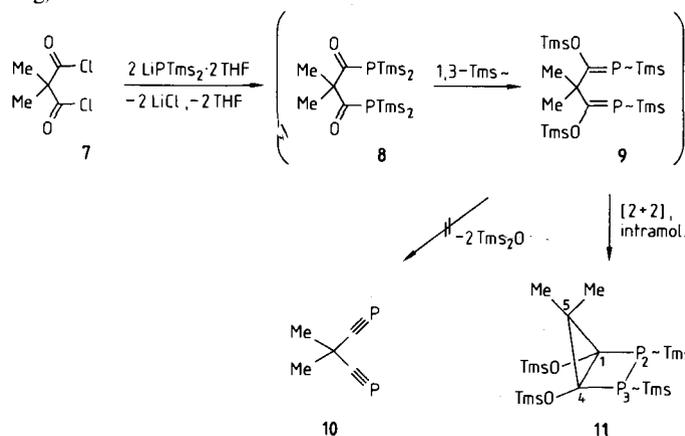


Tms = Trimethylsilyl

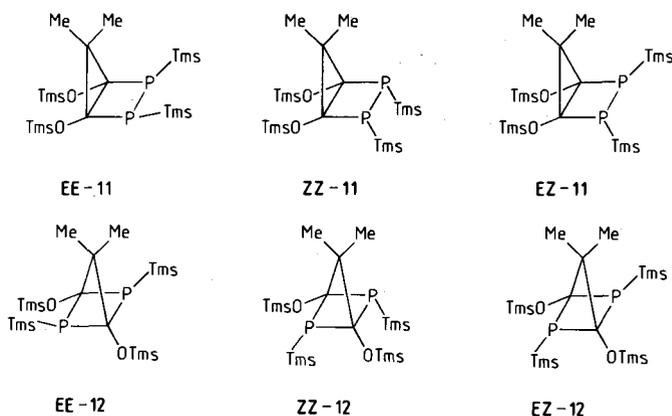
Verbindungen mit dem Bernsteinsäuredichlorid-Strukturinkrement (4) reagieren mit Bis(trimethylsilyl)phosphanen zunächst zu 1,6-Diphospha-1,5-pentadienen 5; diese entziehen sich der Isolierung durch schnelle Hetero-Cope-Umlagerung, die zu den 1,5-Dien-Isomeren 6 führt⁷⁻⁹⁾. In der vorliegenden Notiz beschäftigen wir uns mit der Frage, ob sich das bezüglich seiner Kettenlänge zwischen 1 und 4 stehende Dimethylmalonsäuredichlorid (7) auf dem zuvor skizzierten Wege in das Bis(phosphaalken) 9 umwandeln läßt, das als Vorstufe für die Synthese des Bis(phosphaalkins) 10 anzusehen ist.

Setzt man 7 mit dem hochreaktiven Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid (THF-Addukt) in Pentan bei -40°C um, so erhält man

ein blaßgelbes Öl (61%) der erwarteten elementaren Zusammensetzung. Hierbei handelt es sich aber nicht um 9, sondern um ein durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der P/C-Doppelbindungen entstandenes Folgeprodukt; in Frage kommen die Bicyclen 11 (Kopf-Kopf-Verknüpfung) oder 12 (Kopf-Schwanz-Verknüpfung).



Im ³¹P-NMR-Spektrum fehlt die typische Absorption für den $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor ($\delta \cong 120$); die Resonanzen bei $\delta = -84.7$ und -103.7 , die durch gegenseitige Kopplung mit 48.2 Hz aufgespalten sind, sprechen für $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor¹⁰⁾, lassen aber keine Entscheidung zugunsten von 11 oder 12 zu. Ausschließen kann man aber schon jetzt geometrische Isomere mit einer Spiegelebene, die zwei identische Phosphoratome erwarten läßt wie EE-11, ZZ-11, EE-12 und ZZ-12¹¹⁾.



Zwischen den noch verbleibenden Alternativen läßt sich sowohl ¹H- als auch ¹³C-NMR-spektroskopisch unterscheiden. In EE-12 sind die beiden Trimethylsilyloxy-Gruppen magnetisch identisch, was für EE-11 nicht zutrifft. Das Experiment entscheidet eindeutig

zugunsten der zweiten Version, da man Signale bei $\delta = 0.16$ und 0.25 (nur dieses ist durch $^5J_{P,H}$ -Kopplung von 0.5 Hz aufgespalten) findet. Erwähnenswert sind noch die Resonanzen der *P*-Trimethylsilyl-Gruppen ($\delta = 0.33$ und 0.52), die durch $^3J_{P,H}$ (4.9 bzw. 4.2 Hz) und $^4J_{P,H}$ -Kopplung (0.4 bzw. 1.4 Hz) zu Dubletts von Dubletts aufgespalten sind¹²). Auch die unterschiedlich großen chemischen Verschiebungen von C-1 und C-4 in **EZ-11** ($\delta = 66.2$ bzw. 71.0 , $^1J_{P,C} = 10$ bzw. 24 Hz, $^2J_{P,C} = 2.8$ bzw. 5.5 Hz) sowie das bei hohem Feld in Resonanz tretende C-5 untermauern die zuvor 1H -NMR-spektroskopisch getroffene Strukturzuordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Elementaranalyse: Perkin-Elmer-Analyser 240. — IR-Spektrum: Perkin-Elmer 397. — 1H -NMR-Spektrum: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ^{13}C -NMR-Spektrum: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ^{31}P -NMR-Spektrum: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). — Die Umsetzung wurde unter Argon als Schutzgas in wasserfreiem Lösungsmittel ausgeführt.

5,5-Dimethyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylsilyloxy)-2,3-diphosphabicyclo[2.1.0]pentan (11): Zu der auf $-40^\circ C$ gekühlten Lösung von 2.54 g (15.0 mmol) **7**¹³ in 150 ml Pentan tropft man unter Rühren 9.85 g (30.0 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid (THF-Addukt)¹⁴ in 100 ml Pentan. Nach Auftauen rührt man noch 12 h bei Raumtemp., zentrifugiert ausgefallenes Lithiumchlorid ab und dampft bei $30^\circ C/16$ mbar ein. Kugelrohrdestillation bei $120^\circ C$ (Ofentemp./ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) liefert 4.14 g (61%) **11** als blaßgelbes Öl. — IR (Film): $\nu = 2950$ cm^{-1} , 2895 , 1325 , 1250 , 1218 , 1175 , 1103 , 1025 , 1010 , 900 , 850 , 750 , 625 . — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.16$ [s, 9H, OSi(CH₃)₃], 0.25 [d, $^5J_{P,H} = 0.5$ Hz, 9H, OSi(CH₃)₃], 0.33 [dd, $^4J_{P,H} = 0.4$ Hz, $^3J_{P,H} = 4.9$ Hz, 9H, PPSi(CH₃)₃], 0.52 [dd, $^4J_{P,H} = 1.4$ Hz, $^3J_{P,H} = 4.2$ Hz, 9H, PPSi(CH₃)₃], 1.18 (d, $^4J_{P,H}$

$= 1.6$ Hz, 3H, *endo*-CH₃), 1.56 (s, 3H, *exo*-CH₃). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.4$ [pseudo-t, $J_{P,C} = 9.4$ bzw. 9.7 Hz, PPSi(CH₃)₃], 1.9 , 2.1 [jeweils s, OSi(CH₃)₃], 19.2 (s, *exo*-CH₃), 23.2 (d, $^3J_{P,C} = 16.1$, *endo*-CH₃), 26.3 (dd, $^2J_{P,C} = 14.7$ bzw. 8.6 Hz, C-5), 66.2 [dd, $^1J_{P,C} = 10.0$ Hz, $^2J_{P,C} = 2.8$ Hz, C-1 (bzw. -4)], 71.0 [dd, $^1J_{P,C} = 24.0$ Hz, $^2J_{P,C} = 5.5$ Hz, C-4 (bzw. C-1)]. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -84.7$ (d, $^1J_{P,P} = 48.2$ Hz), -103.7 (d, $^1J_{P,P} = 48.2$ Hz).

$C_{17}H_{42}O_2P_2Si_4$ (452.8) Ber. C 45.09 H 9.35
Gef. C 44.9 H 9.21

CAS-Registry-Nummern

7: 5659-93-8 / 11: 108594-04-3 / LiPTms₂ · 2 THF: 59610-41-2

- ¹¹ 17. Mitteilung: R. Hussong, H. Heydt, G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1263, vorstehend.
- ¹² G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 66.
- ¹³ G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16.
- ¹⁴ T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- ¹⁵ W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 39.
- ¹⁶ R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1923.
- ¹⁷ R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1617.
- ¹⁸ R. Appel, J. Hünerbein, F. Knoch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 61.
- ¹⁹ R. Appel, S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510** (1984) 123.
- ²⁰ Zur ^{31}P -NMR-Spektroskopie von Organophosphorverbindungen s. B. Weber, R. Luckenbach, H.-G. Padeken, M. Regitz, in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E1, S. 8ff., Thieme, Stuttgart 1982; vgl. auch die Bibliographie auf S. 816.
- ²¹ Die *E/Z*-Bezeichnung erfolgt in Anlehnung an Phosphaalkene (s. z. B. Lit.³¹) und bezieht sich auf benachbarte Silyl- und Silyloxy-Gruppen.
- ²² Kopplungen mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor sind stark geometrieabhängig: H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 118ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- ²³ J. Smedley, *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 1484.
- ²⁴ G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.

[74/87]

Dieses Heft wurde am 7. Juli 1987 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.