

Notizen / Notes

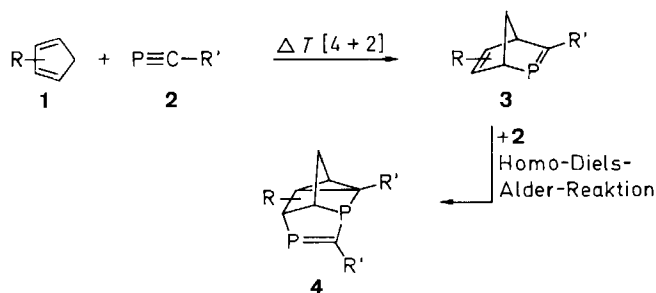
Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 43¹⁾**Hochfunktionalisierte λ^3 -Phosphinine aus 5,5-Dimethoxycyclopentadienen und einem kinetisch stabilisierten Phosphaalkin**Ulrich Annen^a, Manfred Regitz^{*a} und Heinz Kluge^bFachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 KaiserslauternAnalytisches Laboratorium G864 der Hoechst AG^b,
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt/Main 80

Eingegangen am 17. November 1989

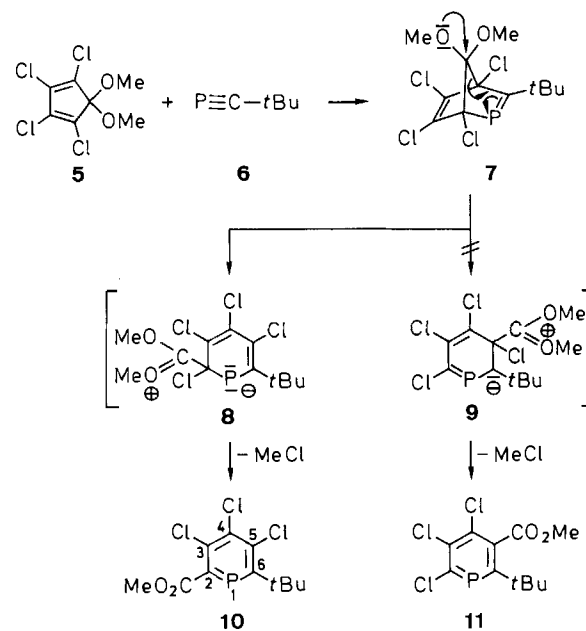
Key Words: Phosphaalkynes / Diels-Alder reaction / λ^3 -Phosphinines**Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 43¹⁾. – Highly Functionalized λ^3 -Phosphinines from 5,5-Dimethoxycyclopentadienes and a Kinetically Stabilized Phosphaalkyne**1,2,3,4-Tetrachloro-5,5-dimethoxycyclopentadiene (**5**) is transformed into the λ^3 -phosphinine **10** by reaction with the phosphaalkyne **6**; the bicyclic compound **7** is assumed to be theintermediate of the process. In an analogous way the reaction **14** + **6** yields the isomeric λ^3 -phosphinines **15** and **17**.

Auf den bahnbrechenden Arbeiten von Märkl²⁾ beruhend, dominiert auch heute noch die Synthese von λ^3 -Phosphininen aus Perylum-Salzen und Phosphorwasserstoff-Äquivalenten³⁾. Neuerdings zieht man auch Chlor(methylen)phosphate („Chlor-phosphaalkene“) und 1,3-Diene für die Herstellung der gleichen Heteroaromaten heran^{4, 5)}, wobei dem Cycloadditionsschritt naturgemäß noch zwei Eliminierungsreaktionen folgen müssen. Schließlich geht das Phosphaalkin **6** mit Cyclopentadienen und α -Pyrone bei Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$ bereitwillig Diels-Alder-Reaktionen bei nachfolgender Cycloelimierung von Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid zu λ^3 -Phosphininen ein^{6, 7)}. Hier berichten wir über einen Zugang zu hochfunktionalisierten λ^3 -Phosphininen, der von chlorierten 5,5-Dimethoxy-1,3-cyclopentadienen **5**, **14** und dem Phosphaalkin **6**⁸⁾ ausgeht.

Abspaltung [¹H-NMR-Nachweis im Reaktionsgemisch ($\delta = 2.45$) durch Peakerhöhung mit authentischer Probe], was auch Elementaranalyse und Massenspektrum des Produktes erkennen lassen. Mit $\delta = 207.8$ erscheint die ³¹P-NMR-Resonanz in einem für λ^3 -Phosphinine mit α -tBu-Rest typischen Bereich⁹⁾.



Bisher ist nur bekannt, daß Cyclopentadiene **1** [4+2]-Cycloadditionen mit Phosphaalkinen **2** zu bicyclischen Phosphaalkenen **3** eingehen, die nochmals ein Äquivalent Phosphaalkin in einer Homo-Diels-Alder-Reaktion zu Diphosphatetracyclononen **4** addieren^{8, 9)}. Um so mehr überrascht, daß das Chlor-substituierte Cyclopentadien **5** mit **6** nicht etwa den Phosphabicyclus **7** sondern das λ^3 -Phosphinin **10** (80%) liefert. Die in Benzol bei 120°C ablaufende Reaktion (Glasdruckgefäß) vollzieht sich unter Chlormethan-



Im ¹³C-NMR-Spektrum von **10** (s. Tab. 1) fällt auf, daß das Carbonyl-Kohlenstoff-Signal mit 26.4 Hz durch das Phosphor-Atom zum Dublett aufgespalten ist, was mit dem Konstitutionsisomer **11** kaum in Einklang zu bringen ist¹⁰⁾. Eine detailliertere ¹³C-NMR-Studie löst die Isomerenfrage eindeutig zugunsten von **10**. Das quan-

tativ auswertbare Breitband- ^1H -entkoppelte sowie das ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum erlauben die Identifizierung der Signale von C-6 sowie der *tert*-Butyl- und Methoxycarbonyl-Gruppe (Tab. 1)¹¹.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten des λ^3 -Phosphinins **10** (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)^{a)}

$^1J_{^{13}\text{C},^{13}\text{C}}$	$\delta(^{13}\text{C})$	Signal	$^nJ_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}}$	$^nJ_{^{13}\text{C},^1\text{H}}$
—	53.3	a (CH_3)	0	148.0(q)
—	167.0	b (CO)	26.4	4.0(q)
73	155.9	c (C-2)	67.3	0
64	135.8	d (C-3)	15.7	0
79	137.2	e (C-4)	15.3	0
80	141.2	f (C-5)	19.9	0
63	177.1	g (C-6)	67.3	4.0(dec)
45	41.7	h [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]	22.5	3.7(dec)
35	30.9	i [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]	17.3	127.2(q) 4.7(sept)

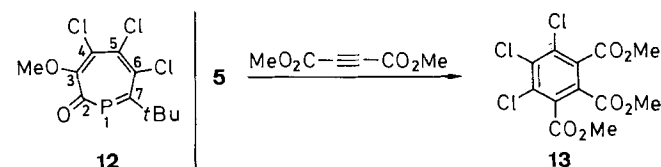
^{a)} Meßlösung aus 0.8 g **10** in 2.2 ml CDCl_3 , 8 mg Chrom-tris(aceylacetonat) als Relaxationsreagenz nur für die Bestimmung der ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten.

Über die Bestimmung der $^1J_{^{13}\text{C},^{13}\text{C}}$ -Kopplungskonstanten gelingt die Festlegung der C—C-Konnektivitäten¹². In Tab. 1 sind die $^1J_{^{13}\text{C},^{13}\text{C}}$, $^nJ_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}}$ - und $^nJ_{^{13}\text{C},^1\text{H}}$ -Kopplungen sowie die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoff-Atome von **10** zusammengestellt. Die Messungen selbst erfolgten über eindimensionale ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit der INADEQUATE-Impulssequenz¹³ an einer Chloroform-Lösung des λ^3 -Phosphinins. Die beobachtete C—C- und C—H-Konnektivitäten sind in vollem Einklang mit der Konstitution des λ^3 -Phosphinins **10** und nicht mit dem Isomer **11** zu vereinbaren.

Überträgt man das Ergebnis der ^1H -entkoppelten und ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren auf die ebenfalls denkbare Strukturalternative **12**, so muß man auch diese ausschließen: Es ist nämlich erfahrungsgemäß sehr unwahrscheinlich, daß C-2 eines Phosphatropens eine $^4J_{^1\text{H},^{13}\text{C}}$ -Kopplung von 4.0 Hz aufweist, gleichzeitig aber keine $^3J_{^1\text{H},^{13}\text{C}}$ -Kopplung zu C-3 sichtbar ist.

Bei einer mechanistischen Betrachtung muß man davon ausgehen, daß die Edukte **5** und **6** zunächst doch Diels-Alder-Reaktion zum Phosphabicyclus **7** eingehen, von dem dann die Produktbildung ausgeht: Spaltung der stark elektronenbelasteten Dimethoxymethyl-Brücke im Sinne der Pfeile würde über **8** bei nachfolgender Chlormethan-Eliminierung zum λ^3 -Phosphinin **10** führen. Entsprechend könnte **11** über die Zwischenstufe **9** entstehen.

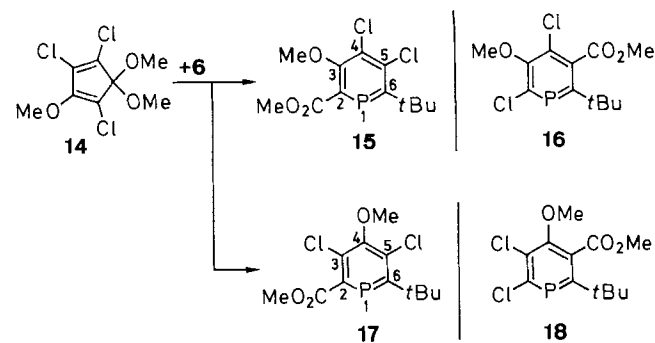
Von der Tatsache, daß C—C-Bindungen zwischen einer donor-substituierten Methylen-Brücke in Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienen und den 1,4-Kohlenstoff-Atomen thermisch leicht spaltbar sind, macht man bei der Erzeugung nucleophiler Carbene Gebrauch¹⁴.



Im Falle des Intermediates **7** bleibt es vermutlich bei der einfachen C—C-Spaltung, weil die Chlormethan-Abspaltung zu **10** thermodynamisch günstiger als die Carben-Bildung ist.

Eine der Umsetzung **5** + **6** → **10** vergleichbare Reaktion geht das Cyclopentadien **5** — wie bereits bekannt ist¹⁵ — mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester ein. Sie liefert den chlorierten Benzoltricarbonsäure-trimethylester **13**, womit ein weiteres Beispiel für das den Alkinen vergleichbare Reaktionsverhalten der Phosphaalkine gegeben ist (s. hierzu auch Lit.⁸⁾).

Setzt man das Trichlortrimethoxycyclopentadien **14**, das wie **5** die konstitutionellen Voraussetzungen zur Bildung von λ^3 -Phosphininsäureestern besitzt, mit dem Phosphaalkin **6** in Benzol bei 140°C um, so entsteht ein Isomergemisch aus **15** und **17** (Verhältnis 3:4); es kann durch Mitteldruckchromatographie aufgetrennt werden. Legt man den zuvor diskutierten Reaktionsablauf zugrunde, so müssen verständlicherweise beide Orientierungen von **6** bei der Cycloaddition an **14** zum Zuge gekommen sein. Die Ringöffnung der konstitutionsisomeren Bicyclen muß dann aber spezifisch vonstatten gehen, analog der Sequenz **7** → **8** → **10**. Die Bildung der gleichfalls denkbaren λ^3 -Phosphinine **16** und **18** wird damit umgangen.



Bezüglich der Konstitution der Isomeren **15** und **17** zeigen uns zunächst deren ^{13}C -NMR-Spektren, daß die unmittelbare Umgebung am Phosphor (C-2, C-6) die gleiche wie in **10** ist. Dessen Kopplungen mit den *tert*-Butyl-Kohlenstoff-Atomen sowie dem Carbonyl-Kohlenstoff-Atom (s. Tab. 1 sowie Experimenteller Teil) schließen andere Ringpositionen für diese Gruppe aus. Für das Verhältnis der Absorptionen der Ringatome und der Festlegung der Positionen der weiteren Substituenten ist der Donorcharakter der Methoxy-Gruppen von fundamentaler Bedeutung; er wirkt sich bekannterweise vor allem auf die jeweiligen *o*-, *o'*- und *p*-Positionen aus.

So absorbiert das Phosphor-Atom von **17** mit $\delta = 193.1$ erwartungsgemäß bei deutlich höherem Feld als das von **15** ($\delta = 212.6$). Konzentriert man sich zunächst auf die gleichartig substituierten Kohlenstoff-Atome C-2, C-5 und C-6 der beiden Isomeren, so erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum immer deren Signale bei höherem Feld, auf die sich der zuvor erwähnte Mesomerieffekt am stärksten auswirkt [C-2: $\delta = 148.2$ (**15**) gegenüber 155.6 (**17**); C-6: $\delta = 174.4$ (**15**) gegenüber 177.6 (**17**); C-5: $\delta = 138.7$ (**17**) gegenüber 141.9 (**15**)]. Im Einklang mit der durch die Substituenteneffekte vorweggenommenen Festlegung der Cl- bzw. MeO-Reste in den Positionen 3 und 4 von **15** und **17** absorbieren in beiden Fällen die Cl-Kohlenstoff-Atome mit $\delta = 134.1$ bzw. 132.8 relativ zu **10** ($\delta = 135.8$ – 141.1) bei leicht höherem Feld. Natürlich treten beide Kohlenstoff-Atome im selben Molekül substituentenbedingt bei stark unterschiedlichem Feld in Resonanz (**15**: $\delta = 158.4, 134.1$; **17**: $\delta = 132.8, 154.9$).

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

U. A. dankt der Landesregierung von Rheinland-Pfalz für ein Graduiertenstipendium. Frau M. Alester hat uns mit der Durchführung der Elementaranalysen unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR: IR 20 A. — ¹H-NMR: Varian EM 390 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ¹³C-NMR: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard); Bruker MSL 300 (Tetramethylsilan als interner Standard, thermostatisierte Probe). — ³¹P-NMR: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). — MS: Varian MAT-311. — Die Umsetzungen werden in ausgeheizten Druck-Schlenk-Rohren unter Argon (>99.998%) ausgeführt. Benzol und Petrolether (Siedebereich 30–70°C) wurden mit Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

6-tert-Butyl-3,4,5-trichlor-λ³-phosphinin-2-carbonsäure-methylester (**10**): 2.5 g (9.4 mmol) **5**¹⁶⁾ und 1.0 g (10.0 mmol) **6**¹⁷⁾ in 10 ml Benzol werden in einem Druck-Schlenk-Rohr (5 bar Argon-Überdruck) 72 h auf 120°C erhitzt. Eindampfen bei 20°C/20 mbar und Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 160°C (Ofentemp.)/5·10⁻² mbar liefert 2.4 g (80%) **10** als gelbes Öl; aus Petrolether bei -80°C gelbe Kristalle vom Schmp. 42°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹ (CH), 1740 (CO), 1395, 1375, 1300, 1240, 1210, 1185, 1085. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 (d, ⁴J_{P,H} = 3.0 Hz, 9H, tBu), 3.97 (s, 3H, OMe). — ¹³C-NMR: s. Tab. 1. — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 207.8. — MS (70 eV): m/z (%) = 312/314 (10/13) [M⁺], 297/299 (100/96) [M⁺ - CH₃], 281/283 (17/13) [M⁺ - OCH₃], 277/279 (10/7) [M⁺ - Cl], 265/267 (22/22) [M⁺ - OMe - O], 255/257 (14/15) [M⁺ - C₄H₉], 59 (21) [CO₂Me⁺], 57 (68) [C₄H₉⁺], 41 (52) [C₃H₅⁺].

C₁₁H₁₂Cl₃O₂P (313.5) Ber. C 42.14 H 3.86 Gef. C 42.0 H 3.85

Umsetzung des Cyclopentadiens **14** mit dem Phosphaalkin **6**: 2.6 g (10 mmol) **14**¹⁸⁾ und 1.0 g (10.0 mmol) **6**¹⁷⁾ in 10 ml Benzol werden in einem Druck-Schlenk-Rohr (5 bar Argon-Überdruck) 5 d auf 140°C erhitzt. Eindampfen bei 20°C/20 mbar liefert 2.0 g (65%) Isomerenmisch aus 6-tert-Butyl-4,5-dichlor-3-methoxy-λ³-phosphinin-2-carbonsäure-methylester (**15**) und 6-tert-Butyl-3,5-dichlor-4-methoxy-λ³-phosphinin-2-carbonsäuremethylester (**17**) im Verhältnis 3:4 (³¹P-NMR-spektroskopisch). Mitteldruckchromatographie (System Büchi MPLC 681; Glassäule: 46 × 2.6 cm) an 150 g Kieselgel LiChroprep Si 60 (15–20 μm) mit 1.5 l Ether/Petrolether (1:30) und Kristallisation aus Petrolether bei -80°C liefert die isomeren Phosphabenzole als blaßgelbe Kristalle.

15: Schmp. 55°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (CH), 1725 (CO), 1450, 1405, 1380, 1325, 1240, 1215, 1100, 1040, 955, 855, 810. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 (d, ⁴J_{P,H} = 3.2 Hz, 9H, tBu), 3.97 (s, 6H, OMe/CO₂Me). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.8 [d, ³J_{P,C} = 17.1 Hz, C(CH₃)₃], 41.1 [d, ²J_{P,C} = 12.3 Hz, C(CH₃)₃], 52.8 (s, OCH₃), 61.9 (s, CO₂CH₃), 134.1 (d, ³J_{P,C} = 15.4 Hz, C-4), 141.9 (d, ²J_{P,C} = 20.0 Hz, C-5), 148.2 (d, ¹J_{P,C} = 55.1 Hz, C-2), 158.4 (d, ²J_{P,C} = 13.9 Hz, C-3), 166.1 (d, ²J_{P,C} = 26.3 Hz, CO), 174.4 (d, ¹J_{P,C} = 66.0 Hz, C-6). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 212.6. — MS (70 eV): m/z (%) = 308/310 (35/23) [M⁺], 293/295 (96/63) [M⁺ - CH₃], 277/279 (19/17) [M⁺ - OCH₃], 261/263 (57/41) [M⁺ - OCH₃ - O], 251/253 (100/71) [M⁺ - C₄H₉], 57 (33) [C₄H₉⁺], 41 (46) [C₃H₅⁺].

C₁₂H₁₅Cl₂O₃P (309.1) Ber. C 46.63 H 4.89 Gef. C 46.6 H 4.87

17: Schmp. 43°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2930 cm⁻¹ (CH), 1720 (CO), 1435, 1395, 1365, 1320, 1280, 1185, 1105, 1020, 985, 940, 835, 775, 750. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.62 (d, ⁴J_{P,H} = 3.2 Hz, 9H, tBu), 3.92 (s, 3H, OMe), 3.96 (s, 3H, CO₂Me). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.6 [d, ³J_{P,C} = 16.9 Hz, C(CH₃)₃], 41.0 [d, ²J_{P,C} = 22.2 Hz, C(CH₃)₃], 53.0 (s, OCH₃), 60.4 (s, CO₂CH₃), 132.8 (d, ²J_{P,C} = 15.3, C-3), 138.7 (d, ²J_{P,C} = 19.7 Hz, C-5), 154.9 (d, ³J_{P,C} = 13.4 Hz, C-4), 155.6 (d, ¹J_{P,C} = 57.4 Hz, C-2), 167.3 (d, ²J_{P,C} = 25.6 Hz, CO), 177.6 (d, ¹J_{P,C} = 66.8 Hz, C-6). — MS (70 eV): m/z (%) = 308/310 (31/21) [M⁺], 293/295 (100/67) [M⁺ - CH₃], 277/279 (18/12) [M⁺ - OCH₃], 273/275 (16/7) [M⁺ - Cl], 261/263 (16/12) [M⁺ - OCH₃ - O], 251/253 (25/19) [M⁺ - C₄H₉], 59 (15) [CO₂Me⁺], 57 (31) [C₄H₉⁺], 41 (35) [C₃H₅⁺].

C₁₂H₁₅Cl₂O₃P (309.1) Ber. C 46.63 H 4.89 Gef. C 46.5 H 4.79

CAS-Registry-Nummern

5: 2207-27-4 / **6**: 78129-68-7 / **10**: 125455-00-7 / **14**: 3357-59-3 / **15**: 125455-01-8 / **17**: 125455-02-9

- ¹⁾ 42. Mitteilung: M. Regitz, H. Heydt, O. Wagner, W. Schnurr, M. Ehle, J. Hoffmann, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.
- ²⁾ G. Märkl, *Angew. Chem.* **78** (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 846.
- ³⁾ Übersicht: G. Märkl in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E1, S. 72, Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁴⁾ G. Märkl, G. Yu Jiu, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 370; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 881.
- ⁵⁾ Y. Y. C. Yeng Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640.
- ⁶⁾ W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 931.
- ⁷⁾ M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 479.
- ⁸⁾ Zusammenfassung über Synthese und Reaktionen von Phosphaalkinen: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1484.
- ⁹⁾ U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1681.
- ¹⁰⁾ Auf eindeutigem Weg durch Diels-Alder-Reaktion von α-Prion-carbonsäureestern mit **6** hergestellte λ³-Phosphinin-3-carbonsäureester weisen keine ³J_{P,C}-Kopplung des Carbonyl-Kohlenstoff-Atoms auf: U. Annen, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1989.
- ¹¹⁾ Übersicht: P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **14** (1981) 175.
- ¹²⁾ Übersicht: V. Wray, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **13** (1979) 177.
- ¹³⁾ P. Schmitt, H. Günther, *J. Magn. Reson.* **52** (193) 497, sowie die dort zitierte Literatur. Strukturen und NMR-Daten (δ- und J-Werte) sind in computerlesbarer Form gespeichert und auf Anfrage verfügbar.
- ¹⁴⁾ Übersicht: H. Heydt, M. Regitz in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E 19b, S. 1667ff, Thieme, Stuttgart 1989.
- ¹⁵⁾ D. M. Lema, E. P. Gosselink, S. D. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 582.
- ¹⁶⁾ Käuflich: Fluka, Postfach 1346, D-7910 Neu-Ulm.
- ¹⁷⁾ G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16. Verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.
- ¹⁸⁾ J. van Bree, M. J. O. Artemis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (1978) 135.

[378/89]