

## DBU – nicht einfach nur eine starke Base: Eine Eintopfreaktion für ein polycyclisches Ringgerüst mit Diphosphet – Grundstruktur unter Einbeziehung von doppelt deprotoniertem DBU

Hans H. Karsch\*, Thomas Rupprich und Maximilian Heckel

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Received April 4, 1995

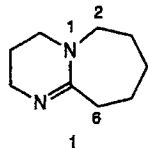
**Key Words:** Nucleophilic behaviour of DBU / Polyheterocycle / Diphosphete

### DBU – Not Simply a Strong Base: A One-Pot Synthesis of a Polycyclic Framework Consisting of a Diphosphete Central Unit and Two Units of Doubly Deprotonated DBU

Two condensed five-, six- and seven-membered rings are fused in a spirocyclic fashion with a central four-membered diphosphete ring in **4**, which unexpectedly is formed in a simple two-component-one-pot reaction from  $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

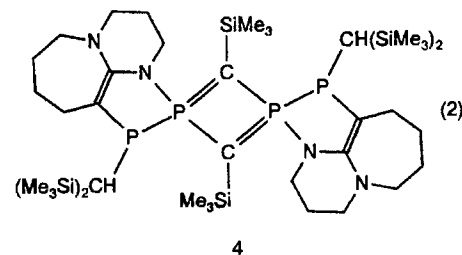
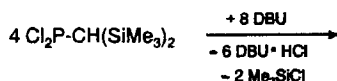
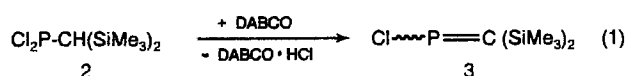
and DBU. The latter is doubly deprotonated and acts as a bridge via C-6 and N-8 to a P–P unit. The polyheterocycle **4** crystallizes in two modifications, whose molecular structures are almost identical.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DBU (**1**), ist aus Caprolactam leicht zugänglich und damit ein wohlfeiles, breit anwendbares „nichtnucleophiles“ Reagenz in der Organischen Chemie, insbesondere für Dehydrohalogenierungen<sup>[1]</sup>.



Als besonders nützlich hat sich DBU zur Synthese ungesättigter Verbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente, insbesondere des Phosphors<sup>[2]</sup> erwiesen. Auch im Zuge unserer Untersuchungen an Phosphaalkenen und Diphosphaallyl- und -allensystemen nimmt DBU zur Deprotonierung eine Schlüsselrolle ein<sup>[3]</sup>. In einer Reihe von Untersuchungen über ungesättigte Organosilicium- und -phosphorverbindungen haben wir<sup>[4]</sup> und andere<sup>[5]</sup> aber auch gelegentlich gefunden, daß DBU in die erhaltenen Produkte integriert wurde, ohne daß aber eine nähere bzw. strukturelle Charakterisierung gelang. Bahnbrechend war hier der kürzlich mitgeteilte Befund, daß DBU (wie auch DBN) über N-8 (Nummerierung siehe **1**) an Diaminochlorphosphane unter Bildung kationischer onio- und dioniosubstituierter Phosphane addieren kann<sup>[6]</sup>, was die potentiell nucleophile Natur von DBU belegt. Auch eine CH-Aktivierung wurde in einer Reihe von Fällen plausibel gemacht<sup>[7]</sup>, doch fehlen insbesondere für heteroatomhaltige Systeme strukturelle Befunde. Über eine gleichzeitige N- und C,H-Aktivierung ist bisher ebenfalls nicht berichtet worden. Im Zuge unserer Untersuchungen zum Cycloadditionsverfahren von Phosphaalkenen haben wir die bekannte Synthese von  $\text{Cl}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[8]</sup>, **3**, dahingehend variiert, daß statt DABCO (DBO; Diazabicyclooctan) als Base DBU im Überschuß verwendet wurde.

Dabei entsteht **3** auch nicht in Spuren, stattdessen werden gem. Gl. (2) nach der Aufarbeitung aus Pentan farblose Kristalle erhalten, die sich röntgenographisch als dimorphe Formen (monoklin: **4a**, triklin: **4b**) des polycyclischen Diphosphets **4** erweisen.

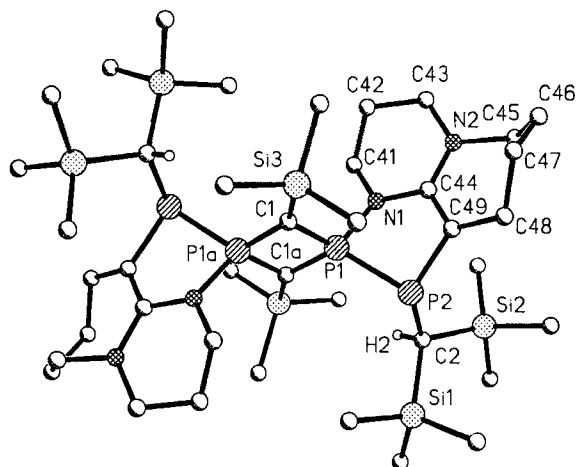


Die Molekülstrukturen von **4a** und **4b** (Exp. Teil) sind nahezu identisch, in Abbildung 1 ist die von **4a** gezeigt.

Das zentrosymmetrische Molekül weist einen planaren Diphosphet-Vierling PCPC mit annähernd tetraedrischen P- und planaren C-Atomen auf, dessen strukturelle Daten mit bisher bekannten Diphosphetverbindungen zu vergleichen<sup>[9,10]</sup> sind.

Die beiden P–C1 bzw. P–C1a-Abstände sind fast gleich lang [1.747(3)/1.722(3) Å] und entsprechen gut den beiden gleichlangen P–C-Bindungen in  $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCH}]_2$  [1.725(1) Å]<sup>[9]</sup>. Sehr gut stimmen auch die endocyclischen Vierringwinkel (C1–P1–C1a: 92.7(1), P1–C1–P1a: 87.3(2)° überein {in  $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCH}]_2$ : 91.4(1) bzw. 88.6(1)°}, was **4** als typischen Vertreter der bekannten Diphosphete ausweist.

Dabei sind beide Phosphoratomer erstmals *P,N*-substituiert und jeweils in ein tricyclisches Diazadiphospha-Ringgerüst einbezogen. Dieses wird aus einem doppelt C6-deprotonierten DBU-Fragment gebildet, das über die jeweils planaren C49/49a- und N1-Atome zwei Phosphoratomer überbrückt (Nummerierung siehe Abb. 1).

Abb. 1. Struktur von **4** (ohne H-Atome, monokline Modifikation: **4a**<sup>[a]</sup>)

<sup>[a]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.208(1), P1–C1 1.747(3), P1–C1a 1.722(3), P1–N1 1.704(2), N1–C44 1.408(3), C44–C49 1.360(4), P2–C49 1.798(3), P2–C2 1.890(3), Si3–C1 1.822(3); C1–P1–C1a 92.7(1), P1–C1–P1a 87.3(2), P1–C1–Si3 132.2(2), P1a–C1–Si3 140.0(2), N1–P1–P2 92.4(2)

Der dabei entstehende Fünfring NPPCC ist nicht planar. Der P1–N1 Abstand [1.704(2) Å] ist deutlich gegenüber denen der o.a. DBN-Addukte [1.796(3) bzw. 1.766(5)/1.752(4) Å]<sup>[6]</sup> verkürzt, obwohl es sich bei **4** nicht um ein mono- bzw. dikationisches Addukt handelt.

Der  $\sigma^4\lambda^5$  P– $\sigma^3\lambda^3$ -P-Abstand (P1–P2) liegt mit 2.208(1) Å im Erwartungsrahmen. Die vormalige Doppelbindung N1–C44 entspricht jetzt einer (leicht verkürzten) Einfachbindung [1.408(3) Å]. Dagegen bildet das nach wie vor planare C44-Atom mit dem ebenfalls planaren, doppelt deprotonierten C49-Atom eine Doppelbindung [1.360(4) Å] aus. Letzteres schließt den Fünfring mit einer für

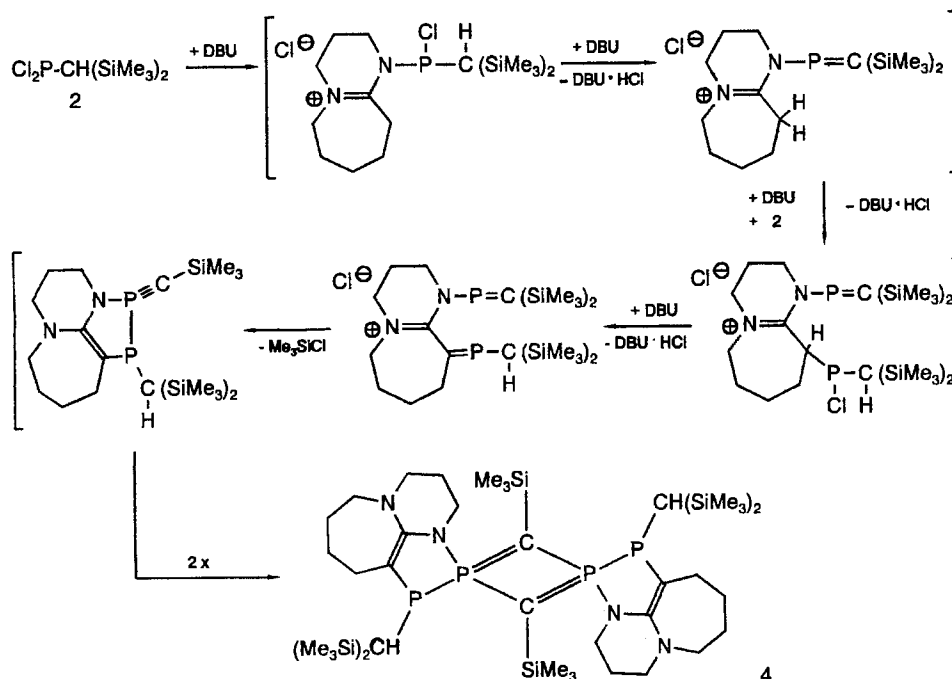
$sp^2$ -C-Atome „normalen“ P–C-Einfachbindung [1.798(3) Å]. Die exocyclische P2–C2-Bindung [1.890(3) Å] ist dagegen besonders lang und belegt so die sterischen Wechselwirkungen der raumerfüllenden Substituenten.

Entsprechend dem Literaturbefund<sup>[6]</sup> wird die Bildung von **4** vermutlich durch eine Adduktbildung von DBU mit  $Cl_2P-CH(SiMe_3)_2$  eingeleitet. Obwohl prinzipiell für eine Weiterreaktion mehrere Wege offen stehen, erscheint ein Ablauf, der zunächst eine Deprotonierung des gebundenen DBU durch freies und als entscheidende Zwischenstufe ein  $\lambda^5$ -Phosphaalkin (Phosphanylcarben)<sup>[11]</sup> vorsieht, am wahrscheinlichsten (Schema 1).

Unabhängig von der exakten Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte ist damit aber klar, daß die Reaktivität von DBU weit über das bisher bekannte, einfache Basen- und Nucleophilie-Verhalten hinausgeht. Besonders bemerkenswert ist, daß es mit einfachsten Ausgangsverbindungen in einer Zwei-Komponenten-Einpotpsynthese gelingt, einen komplexen Polyheterocyclus aufzubauen, der Vier-, Fünf-, Sechs- und Siebenringe in kondensierter bzw. spirocyclischer Verknüpfung enthält. Inwieweit hier ein allgemeiner Ansatz zur Synthese von Polyheterocyclen gegeben ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

## Experimenteller Teil

**4:** Zu 1.39 g  $Cl_2P-CH(SiMe_3)_2$ <sup>[12]</sup> (5.21 mmol) in 15 ml Ether werden bei  $-78^\circ C$  1.34 ml (1.31 g, 10.5 mmol) DBU unter Rühren getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung orange färbt und ein weißer Niederschlag auftritt. Man rührt weitere 10 h, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den Rückstand mit 30 ml Pentan. Nach dem Einengen auf ein geringes Volumen verbleibt eine rote, ölige Flüssigkeit, aus der sich im Verlauf mehrerer Tage farblose Kristalle von **4** abscheiden. Von diesen wird abdekantiert und die Kristalle werden mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Durch mechanische Auslese werden zwei unterschiedliche Kristalltypen von **4** erhalten und röntgenographisch vermessen. Ausb.: 1.5 g (63%), Schmp.  $207^\circ C$ ,  $-^31P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = +66.73$  (d,

Schema 1. Möglicher Reaktionsverlauf bei der Bildung von **4**

P1),  $-30.17$  [d,  $^1J(\text{PP}) = 284.2$  Hz, P2]. – MS (CI);  $m/z$  (%): 912 (2) [ $\text{M}^+$ ].

**Kristallstrukturdaten von 4a**<sup>[13]</sup>: Datensammlung bei 20 °C, CAD4-Diffraktometer (ENRAF-NONIUS), Mo- $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator; die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86<sup>[14a]</sup>) gelöst, Verfeinerung (SHELXL-93)<sup>[14b]</sup>: Nichtwasserstoffatome anisotrop, Nicht-Methyl-H-Atomposition in idealer Geometrie als „riding-model“, Methyl-H-Atomposition nach Elektronendichteverteilung um Kreis möglicher Positionen geometrisch berechnet. – Farblose Kristalle aus Pentan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{SiMe}_3$ ,  $M = 913.6$  g/mol, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 11.891(1)$ ,  $b = 15.891(1)$ ,  $c = 14.840(1)$ , Å,  $\beta = 100.31^\circ$ ,  $V = 2686.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.129$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 992$ ,  $\mu = 0.305$  mm<sup>-1</sup>,  $\omega$  Scans,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ , 5492 gemessene Reflexe, davon 5237 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0370$ ), 3472 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , Absorptionskorrektur mit DIFABS<sup>[14c]</sup>. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab  $R = 0.0446$  bzw.  $wR2 = 0.1160$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $R = 0.0855$  bzw.  $wR2 = 0.1408$  für alle Daten.

**Kristallstrukturanalyse von 4b**<sup>[13]</sup>: Datensammlung wie bei 4a; Strukturlösung mit Direkten Methoden, H-Atome berechnet wie bei 4a. – Farblose Kristalle aus Pentan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{SiMe}_3$ ,  $M = 913.6$  g/mol, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.476(1)$ ,  $b = 11.39(1)$ ,  $c = 14.093(1)$  Å;  $\alpha = 101.63(1)$ ;  $\beta = 92.41(1)$ ,  $\gamma = 113.48(1)^\circ$ ;  $V = 1354.1(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.120$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 496$ ,  $\mu = 0.302$  mm<sup>-1</sup>,  $\omega/\theta$  Scans,  $6^\circ \leq 2\theta < 52^\circ$ , 5251 gemessene Reflexe, davon 5188 unabhängige; 3398 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , Absorptionskorrektur mit DIFABS<sup>[14c]</sup> (s.o.). Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab einen Faktor von  $R = 0.058$  bzw.  $wR2 = 0.1283$  für  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $R = 0.1208$  bzw.  $wR2 = 0.1895$  für alle Daten.

[1] H. Oediger, F. Möller, K. Eiter, *Synthesis* **1972**, 591; I. Hermecz, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 42, 83; Y. Naoi, S. Higuchi, T. Nakano, K. Sakai, A. Nishi, S. Sano, *Syn. Comm.* **1975**, 5, 387; J. A. Secrist III, *Carbohydr. Res.* **1975**, 42, 379; H. Oediger, F. Möller, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 348; N. Ono, T. Jamada, T. Saito, K. Tanaka, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2401; N. Ono, T. Yoshimura, T. Saito, R. Tamura, R. Tanikaga, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1716; M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essenfeld, S. Masamune, W. R. Roush, T. Sakai, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2183; C.-L. Spawn, G. J. Drtina, D. F. Wiemer, *Synthesis* **1986**, 316.

[2] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1990**; A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 386.

[3] Siehe z.B.: H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetra-*

*hedron Lett.* **1984**, 25, 4687; H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 618.

[4] H. H. Karsch, F. Bienlein, unveröffentlichte Ergebnisse.

[5] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886; H. O. House, M. B. de Tar, D. von Derveer, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3793; T. R. Juneja, D. K. Garg, W. Schäfer, *Tetrahedron* **1982**, 38, 551; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2582; J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1621; T. A. Van der Knapp, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur* **1984**, 21, 227; Kim H. Chang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 3669; E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 453.

[6] R. Reed, R. Rean, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 399 (hier ist DBU allerdings falsch definiert, in Schema 1 müßte es statt  $n = 2$  für DBU  $n = 3$  heißen, nur zwei DBN-Addukte sind strukturell charakterisiert, mit DBU gibt es bisher keine strukturell gesicherten Addukte).

[7] I. Hermecz, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 42, 86; S. Löfås, P. Ahlberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 751; M. Perbost, M. Lucas, C. Chavis, J.-L. Imbach, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 30, 627; J. Reisch, M. Iding, I. von Bassewitz, *Monatsh. Chem.* **1993**, 124, 1225; N. Matsumura, T. Ohba, S. Yoneda, *Chem. Lett.* **1983**, 117; J. Rokasch, P. Hamel, N. R. Hunter, G. Reader, C. S. Rooney, *J. Med. Chem.*, **1979**, 22, 237; L. L. McCoy, D. Mal, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1016.

[8] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159, 4957; A. H. Comley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7015.

[9] Neutrales, *P*-diaminosubstituiertes Diphosphet: J. Svava, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, 40b, 1258.

[10] Dikatonisches, *C*-phosphoniosubstituiertes Diphosphet: R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402; J. Weis, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 101.

[11] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8782 und zitierte Literatur. – Wir danken Herrn Dr. G. Bertrand für eine diesbezügliche Diskussion.

[12] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2428.

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401503 (4a) und -401504 (4b) angefordert werden.

[14] [14a] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found Crystallogr.* **1990**, A46, 467. – [14b] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, im Druck. – [14c] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found Crystallogr.* **1983**, A29, 158.

[95046]