

JOM 23834

## Organophosphorverbindungen

### LXXIII \*. Abfangreaktion eines “*in situ*” erzeugten Silens mit $^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ . Bildung eines Diphosphatricyclobenzoheptans

Bernhard Breit <sup>a</sup>, Roland Boese <sup>b</sup> und Manfred Regitz <sup>a</sup><sup>a</sup> Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67653 Kaiserslautern (Deutschland)<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstraße, D-45117 Essen (Deutschland)

(Eingegangen den 13. April 1993)

#### Abstract

Silene **5** can be generated thermally from the disilacyclobutane **4** by [2 + 2] cycloreversion and trapped by reaction with two equivalents of phosphalkyne **2** under formation of the diphosphatricyclobenzoheptane **6**. Low-temperature X-ray crystal structure analysis confirms the result. A plausible reaction mechanism, based above all on cycloaddition steps and an ene reaction, is presented.

#### Zusammenfassung

Das Silen **5** läßt sich thermisch aus dem Disilacyclobutan **4** durch [2 + 2]-Cycloreversion erzeugen und kann durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Phosphaalkin **2** unter Bildung des Diphosphatricyclobenzoheptans **6** abgefangen werden. Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse bestätigt das Ergebnis. Ein plausibler Reaktionsmechanismus, der vor allem auf Cycloadditionsschritten und einer En-Reaktion beruht, wird vorgestellt.

*Key words:* Silene; Phosphaalkyne; Cycloaddition

#### 1. Einleitung

Kinetisch stabilisierte Phosphaalkine (**2**, R statt  $^t\text{Bu}$ ) haben sich in der vergangenen Dekade als vorzügliche Cycloadditionspartner für elektronendefiziente Spezies, 1,3-Dipole, 1,3-Diene und 1,4-Diene (“Homo Diels–Alder-Reaktion”) erwiesen [2]. Im Gegensatz hierzu sind [2 + 2]-Cycloadditionen von Phosphaalkinen mit Mehrfachbindungssystemen nur in Einzelfällen bekannt geworden und auch dort nicht immer als solche zweifelsfrei belegt [3].

Auch bei der von uns kürzlich beschriebenen Umsetzung eines stabilen Germens (**1**) mit dem Phosphaalkin **2** wird anstelle eines erwarteten [2 + 2]-Cycloadduktes der beiden  $\pi$ -Systeme eine komplexe Reak-

tionssequenz unter Bildung des Polycyclus **3** aufgefunden, für die Diels–Alder- und En-Reaktion sowie eine intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition verantwortlich gemacht werden [4].

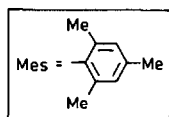
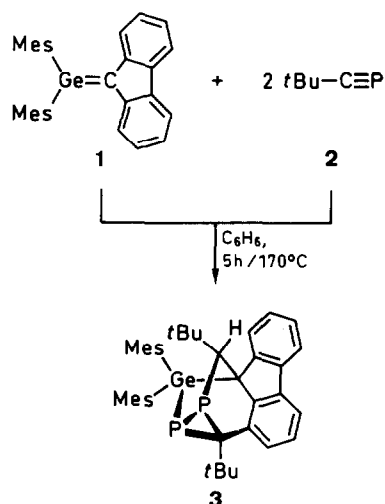
In diesem Zusammenhang haben wir uns die naheliegende Frage gestellt, ob nicht doch Silene — also Verbindungen mit Si=C-Doppelbindungen — mit Phosphaalkinen wie **2** unter Bildung von Phoshasilacyclobutenen reagieren. Es ist nämlich bekannt, daß Silene des Brook-Typs wie **5** bereitwillig mit 1-Phenylpropin unter [2 + 2]-Cycloaddition Vierringsysteme bilden [5]. Das Silen **5** ist zwar nicht monomer bekannt, kann aber thermisch aus dem “Kopf–Kopf-Dimer” problemlos generiert werden [5].

#### 2. Synthese und Spektroskopie von **6**

Bringt man das 1,2-Disilacyclobutan **4** in Toluol bei 90°C mit einem Überschuß an Phosphaalkin **2** zur

Correspondence to: Prof. Dr. M. Regitz.

\* LXXII. Mitteilung siehe Lit. [1].



Reaktion, so erhält man ein farbloses, kristallines 1:2-Addukt beider Reaktionspartner. Massenspektrum und Elementaranalyse sind hiermit im Einklang.

Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit fünf 9H-Singulets für drei Trimethylsilyl- und zwei -Butylreste belegt eindeutig das Reaktandenverhältnis. Charakteristisch ist die Resonanz des Protons an C-7 bei  $\delta = 2.63$  mit einer  $^2J(\text{P},\text{H})$ -Kopplung von 7.4 Hz. Am Auftreten dieses Signals sowie aus der Tatsache, daß nur noch vier Aromatenwasserstoffe im Produkt nachzuweisen

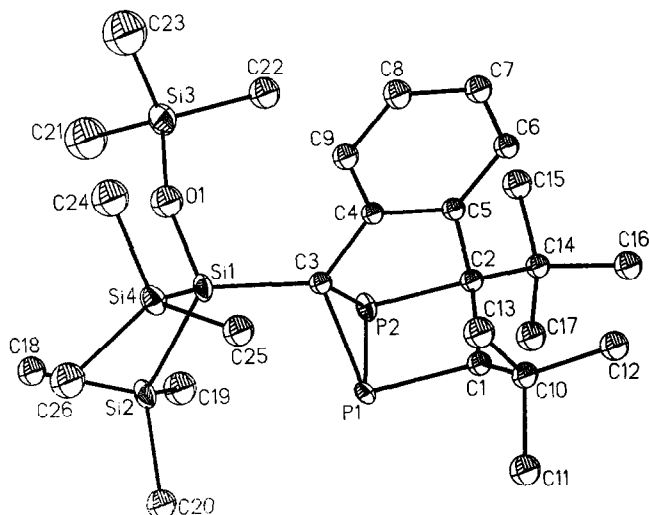
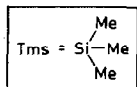
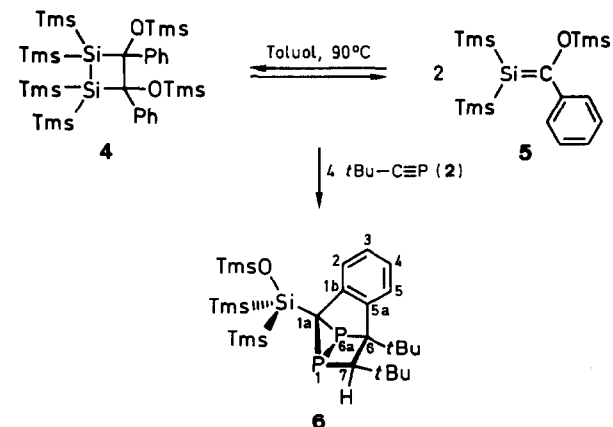


Abb. 1. ORTEP-Plot von **6** im Kristall mit 50% Ellipsoiden, Wasserstoffatome übersichtshalber weggelassen.

sind, erkennt man den Einbau des Arylrestes in das polycyclische System.

Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum weist bei typisch hohem Feld ( $\delta = -147.2$  und  $-77.6$ ) ein AX-Muster für eine Diphosphiranereinheit auf [6]. Ungewöhnlich ist nur die mit 72.8 Hz verhältnismäßig kleine Kopplung der beiden Heterokerne. Das gleiche Phänomen wurde kürzlich von uns auch an einem Cyclotetramer von **2** aufgefunden, das ebenfalls einen Diphosphiran-Baustein besitzt [7].

Der Kohlenstoff C-1a des Dreirings tritt im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei erwartet hohem Feld ( $\delta = 38.4$ ) als doppeltes Dublett mit  $^1J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen von 67.1 und 65.6 Hz in Resonanz. Ebenfalls im  $\text{sp}^3$ -Bereich absorbieren C-7 ( $\delta = 49.2$ ) und C-6 ( $\delta = 78.6$ ). Ihre direkte Nachbarschaft zu Phosphoratomen geht aus den relativ kleinen  $^1J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen von 22.1 bzw. 20.1 hervor. Daß keiner der beiden Phosphorkerne unmittelbar an einen Aromatenkohlenstoff gebunden ist, geht aus dem Fehlen von Phosphorkopplungen hervor.

### 3. Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von **6**

Die Kristallstrukturanalyse von **6** entscheidet letztlich über die Struktur des aus der Reaktion **4** (bzw. **5**) + **2** hervorgegangenen Produktes. In Abb. 1 ist die Struktur des Polycyclus im Kristall wiedergegeben, Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und thermischen Parameter, in Tab. 2 schließlich sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt.

Mit 2.188(3) Å liegt die P-P-Bindung der Diphosphiran-Einheit im erwarteten Bereich [4,6]. Auch die P-C-Bindungsabstände im Dreiring weichen mit

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) von **6**

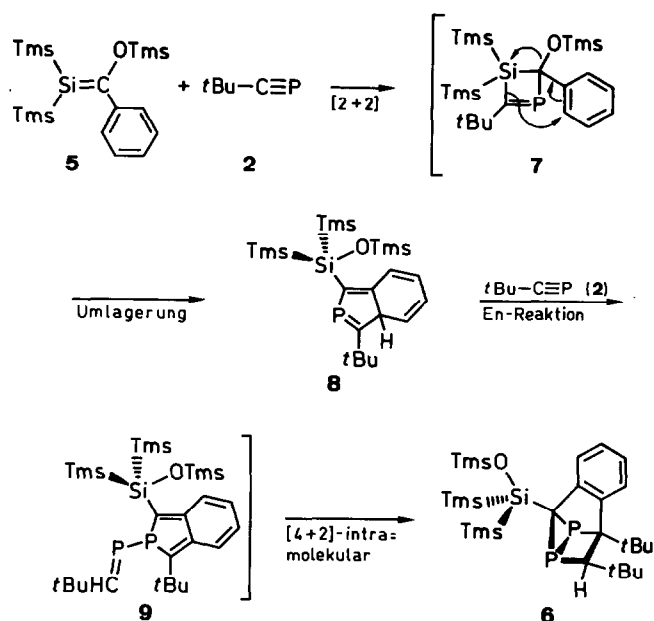
Atom	x	y	z	$U^a$
P(1)	2654(2)	9485(2)	6183(1)	222(7)
P(2)	643(2)	9472(2)	8656(1)	227(7)
Si(1)	3513(2)	7699(2)	7870(1)	247(7)
Si(2)	3298(2)	6049(2)	7175(1)	264(7)
Si(3)	1651(3)	7542(2)	9482(1)	399(9)
Si(4)	6067(2)	7498(2)	8083(1)	296(8)
O(1)	2879(6)	7451(5)	8778(3)	402(22)
C(1)	1475(7)	11214(6)	5885(4)	220(25)
C(2)	306(7)	11282(6)	6604(4)	206(25)
C(3)	2398(7)	9347(7)	7347(4)	209(25)
C(4)	2128(7)	10539(6)	7727(4)	199(25)
C(5)	935(7)	11587(6)	7354(4)	203(25)
C(6)	548(8)	12725(7)	7668(4)	244(27)
C(7)	1364(8)	12830(7)	8328(5)	282(29)
C(8)	2516(8)	11787(7)	8693(5)	317(30)
C(9)	2885(8)	10657(7)	8387(4)	258(27)
C(10)	2394(8)	12135(7)	5622(4)	251(27)
C(11)	3126(9)	11770(7)	4814(5)	361(31)
C(12)	1475(8)	13545(7)	5445(5)	330(30)
C(13)	3610(8)	11977(8)	6255(5)	380(32)
C(14)	-1374(7)	11989(7)	6378(4)	224(25)
C(15)	-2271(8)	11907(8)	7162(5)	332(30)
C(16)	-1778(8)	13378(7)	5963(5)	318(29)
C(17)	-1911(8)	11304(7)	5770(5)	330(29)
C(18)	4177(8)	4548(7)	7922(5)	321(28)
C(19)	1338(8)	6137(8)	6991(6)	417(34)
C(20)	4279(8)	5932(7)	6172(5)	353(30)
C(21)	1148(12)	6038(10)	9629(7)	750(51)
C(22)	-22(8)	8927(8)	9189(5)	381(32)
C(23)	2511(12)	7694(12)	10444(6)	864(55)
C(24)	6399(10)	7486(9)	9206(5)	541(40)
C(25)	6562(8)	8843(8)	7459(5)	368(31)
C(26)	7353(8)	5958(8)	7808(6)	500(37)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U^a$ s, definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

1.890(7) Å für P1–C3 und 1.837(7) Å für P2–C3 nicht von der Norm ab [4,6]. Es fällt noch auf, daß die beiden innercyclischen Winkel des 1,2-Diphosphetan-Inkrementes P(2)–P(1)–C(1) und P(1)–P(2)–C(2) mit

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **6**

P(1)–P(2)	2.188(3)	P(1)–C(3)	1.890(7)
P(2)–C(3)	1.837(7)	P(1)–C(1)	1.885(6)
P(2)–C(2)	1.918(7)	C(1)–C(2)	1.586(9)
C(2)–C(5)	1.510(11)	C(3)–C(4)	1.500(10)
Si(1)–C(3)	1.878(6)		
P(1)–P(2)–C(3)	55.2(2)	C(1)–P(1)–C(3)	98.0(3)
P(2)–P(1)–C(1)	79.6(2)	P(2)–P(1)–C(3)	52.9(2)
P(1)–P(2)–C(2)	79.6(2)	C(2)–P(2)–C(3)	86.6(3)
P(1)–C(3)–P(2)	71.9(3)	P(2)–C(2)–C(1)	96.3(4)
P(1)–C(1)–C(2)	98.6(4)		



79.6° trotz unsymmetrischer Substitution den gleichen Wert besitzen (s. Tab. 2).

#### 4. Mechanistische Betrachtung

Versucht man eine mechanistische Deutung dieser ungewöhnlichen Reaktion, so ist ein Vergleich mit der Germen-Reaktion  $1 + 2 \rightarrow 3$  angebracht. Dort startet die Umsetzung mit einer Diels–Alder-Reaktion, bei der das Germen unter Einbeziehung einer aromatischen C=C-Doppelbindung die Rolle des 1,3-Diens übernimmt [4]. Grundsätzlich könnte auch das Silen **5** als Hetero-1,3-dien die Reaktionsfolge durch eine [4+2]-Cycloaddition mit dem Phosphaalkin **2** eröffnen, was aber durch die Produktstruktur ausgeschlossen wird. Die Startreaktionen beider Prozesse sind also unterschiedlich.

Eine [2+2]-Cycloaddition zwischen Silen **5** und Phosphaalkin **2** dagegen, die zunächst zum Dihydrosilaphosphet **7** führt, vermag die Bildung von **6** letztlich zu erklären. Umlagerung im Sinn der Pfeile (triotope Reaktion) führt unter Aufhebung der Aromatizität im Phenylrest zu **8**. Die "Sauerstoffaffinität" des Siliciums ist sicher eine Triebkraft dieser Umlagerung; auch die Aufweitung eines Vierringes zu einem Fünfring mit niederkoordiniertem Phosphor ist thermodynamisch günstig. Vergleichbare Verschiebungen von Silyloxyresten sind in der Literatur bekannt, z.B. bei der Reaktion von Tri-*t*-butylazet mit **4** and bzw. **5**. Mechanistisch (Synchron- [8] Mehrstufenprozeß [9,10]) ist darüber noch nicht entschieden. En-Reaktion des

Phosphaallylsystems von **8** mit dem zweiten Äquivalent **2** [11] führt schließlich zu **9**, von dem die abschließende, intramolekulare Diels–Alder-Reaktion zu **6** ausgeht. Die beiden letzten Reaktionsschritte sind auch für die Bildung von **3** aus **1** und **2** verantwortlich [4].

## 5. Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). Elementaranalyse: Perkin–Elmer Elemental Analyzer 240. IR: Perkin–Elmer 710 B. <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AM 400 (85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard). Die Umsetzung wurde unter getrocknetem, sauerstofffreiem Argon ausgeführt; das Reaktionsgefäß wurde vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und wurden unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

### 5.1. 1a-[Bis(trimethylsilyl)-trimethylsilyloxy]-silyl-6,7-di-*t*-butyl-1aH,6H-1,6a-diphospha-1,6-methanocyclopropa-[a]inden (**6**)

Die Lösung von **4** [5] (0.50 g, 0.71 mmol) und **2** [12] (0.43 g, 4.3 mmol) in 2 ml Toluol wird während 6 h in einem Druck-Schlenkrohr (5 bar Argondruck) unter magnetischem Rühren auf 90°C erhitzt. Man dampft anschließend bei 25°C/10<sup>-3</sup> mbar ein und unterwirft das verbleibende rote Öl einer Kugelrohrdestillation bei 180°C/10<sup>-3</sup> mbar. Ausb.: 0.60 g (75%) **6** als gelbes Öl. Zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei –78 und –30°C liefert analysenreine, farblose, an der Luft zerfließende Kristalle, die bei ca. 30°C schmelzen. IR(Film):  $\nu = 3040, 2935, 1452, 1383, 1364, 1220, 1040, 830, 745, 678 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.20$  (s, 9H, OTms); 0.26 (s, 9H, Tms); 0.27 (s, 9H, Tms); 0.48 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu); 1.17 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu); 2.63 (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 7.4 Hz, CH<sup>t</sup>Bu), 6.6–7.1 (m, 3H, Aromaten-H); 7.4–7.5 (m, 1H, Aromaten-H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.5$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.7 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.4 (d, J(P,C) = 4.0 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 29.5 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 9.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30.1 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 6.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 9.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 38.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 67.1 bzw. 65.6 Hz, C-1a); 49.2 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 22.1 <sup>1</sup>J(C,H) = 131.8 Hz, C-7); 78.6 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 20.1 Hz, C-6), 124.4; 124.6; 126.4; 126.7 (jeweils s, Aromaten-C); 141.9; 149.5 (jeweils s, C-1b bzw. C-5a). <sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -147.2$  (d, <sup>1</sup>J(P,P) = 72.8 Hz, P-1 bzw. P-6a); –77.6 (d, <sup>1</sup>J(P,P) = 72.8 Hz, P-1 bzw. P-6a). MS (EI, 70 eV), *m/z* (relative Intensitäten): 553 (58) [M<sup>+</sup>], 495 (100) [M<sup>+</sup> – Me<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub>], 452 (15) [M<sup>+</sup> – PC<sup>t</sup>Bu], 147 (61) [Si<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>], 73 (34) [SiMe<sub>3</sub>]. Gef.: C, 56.0; H, 8.8. C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>OP<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>(553.0) ber.: C, 56.47; H, 9.11%.

### 5.2. Kristallstrukturanalyse von **6** [13]

C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>OP<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>, Kristalldimensionen 0.32 × 0.19 × 0.13 mm<sup>3</sup>, Diffraktometer Siemens R3/mV, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, *T* = 120 K, Bestimmung der Zelldimensionen aus 25 zentrierten Reflexen: *a* = 9.573(4), *b* = 11.167(4), *c* = 16.268(7) Å,  $\alpha = 80.75(3)$ ,  $\beta = 88.21(3)$ ,  $\gamma = 71.01(3)^\circ$ , *V* = 1622(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2. Datensammlung ( $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ , 4804 unabhängige Intensitäten, davon 2996 beobachtet ( $F_o \geq 4\sigma(F)$ )), Kristallsystem triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ,  $\mu = 0.3 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.132 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Strukturlösung erfolgte nach direkten Methoden (SHELXS) und die Strukturverfeinerung nach *F* in der vollen Matrix (SHELXL-PLUS) mit 304 Parametern mit anisotropen Versetzungsfaktoren für alle Atome außer den Wasserstoffatomen, die als 'reitende Gruppen' mit jeweils gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren verfeinert wurden. *R* = 0.073, *R*<sub>w</sub> = 0.077,  $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + 0.005 \cdot F_o^2)$ , maximale Restelektronendichte 0.82 e Å<sup>-3</sup>.

## Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für Unterstützung mit Sachmitteln sowie die Gewährung eines Promotionsstipendiums für Bernhard Breit.

## Literatur

- 1 M. Hafner, T. Wegmann und M. Regitz, *Synthesis*, (1993) im Druck.
- 2 M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O.J. Scherer (Hrsg.)), 1 Aufl., Thieme, Stuttgart 1990, S 58ff.
- 3 A.H. Cowley, S.W. Hall, C.M. Nunn and J.M. Power, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 874; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 838; T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreiter und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1035; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1013; B. Breit und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1945.
- 4 M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, U. Bergsträßer und M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 24 (1993) im Druck.
- 5 A.G. Brook, J.W. Harris, J. Lennon and M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 83.
- 6 (a) F. Mathey, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 997; (b) E.P.O. Fuchs, W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1058; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1011.
- 7 B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1043; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1055.
- 8 A.G. Brook, W.J. Chatterton, J.F. Sawyer, D.W. Hughes und K. Korspohl, *Organometallics*, 6 (1987) 1246.
- 9 G. Märkl und M. Horn, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 1477.
- 10 H. Richter, S. Arenz, G. Michels, J. Schneider, O. Wagner und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1363.
- 11 Kurze Zusammenfassung zur En-Reaktion von Phosphaalkinen: M. Regitz, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 191. Vgl. auch U. Annen und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 1681; A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, M. Slany und M. Regitz, *Tetrahedron*, 49 (1993) im Druck.

- 12 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil, B.*, 36 (1981) 36; optimierte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1645.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-

senschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400307, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.