

PHOSPHAALKENE ALS EN-KOMPONENTEN IN (4+2)-CYCLOADDITIONEN.

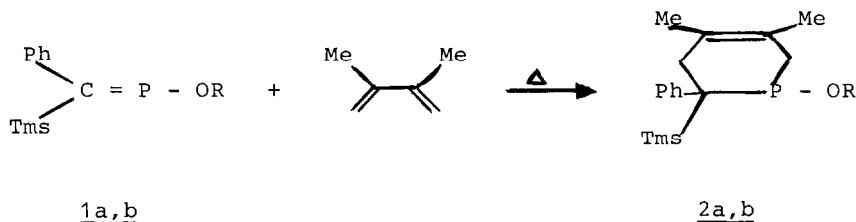
Rolf Appel* und Rolf Zimmermann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1,
D-5300 Bonn 1, FRG

Summary: The phosphalkenes 1 and 3 undergo [4+2] cycloadditions with dimethylbutadiene forming the 1,2,5,6-tetrahydro- λ^3 -phosphorines 2 and 4. In each case two stereoisomers are obtained, one of which can be converted thermally into the more stable one.

Pericyclische Reaktionen an Phosphaalkenen, wie Cope-Umlagerungen¹⁾ und bisher nur vereinzelt beobachtete Diels-Alder-Reaktionen²⁻⁷⁾, weisen auf eine verblüffende Verwandtschaft zwischen der (CC)- und (PC)-Doppelbindung hin. Diese Übereinstimmung veranlaßte uns, die Eignung der Phosphaalkene als En- und Dienkomponente für [4+2]-Cycloadditionen näher zu erforschen. Im Mittelpunkt dieser Untersuchung standen Diels-Alder-Reaktionen mit stabilen Alkyldenphosphanen, da zuvor nur Cycloadditionen an λ^3 -Phosphole²⁻³⁾ oder - abgesehen von einer Ausnahme⁴⁾ - nur Abfangreaktionen instabiler Spezies⁵⁻⁷⁾ beschrieben wurden.

Wir fanden jetzt, daß die Verbindungen 1a,b mit Dimethylbutadien im Überschuß (Benzol, 60°C, 90 min) quantitativ zu 2a,b reagieren.

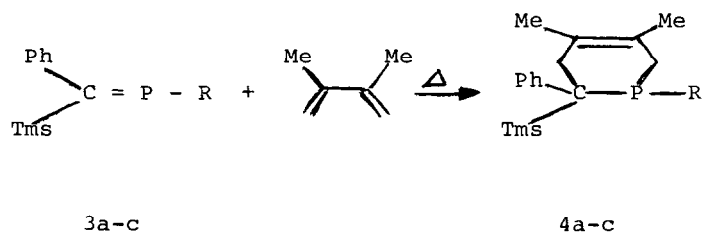


		$\delta^{31\text{P}}$	Sdp.	Isomerenverhältnis	
				vor	nach Destillation
<u>2a</u>	R = Me	120,9 ppm	72-74°C/ 10 ⁻⁴ Torr	0 %	35 %
		121,1 ppm		100 %	65 %
<u>2b</u>	R = Ph	111,9 ppm	116-9°C/ 10 ⁻⁴ Torr	15 %	35 %
		118,9 ppm		85 %	65 %
			Fp. 63-67°C		

Es werden jeweils zwei isomere Verbindungen gebildet, deren prozentuales Verhältnis sich bei der destillativen Aufarbeitung ändert. Dabei findet eine Anreicherung der Verbindungen mit dem ³¹P-Hochfeld-Shift statt. Gleichartige ¹H-NMR- und Massenspektren vor und nach der Destillation deuten auf das Vorliegen von Diastereomeren hin, deren teilweise Umwandlung während der thermischen Belastung bei der Destillation entweder auf den Übergang in eine thermodynamisch stabilere Ringkonformation oder - wahrscheinlicher - eine Diastereomerenumwandlung durch Inversion am dreiwertigen Phosphoratom zurückzuführen sein dürfte. Hierfür spricht, daß sich das Isomerenverhältnis nach Aufschwefelung von **2** auch beim Tempern nicht mehr ändert.

Die Struktur der Verbindungen **2a,b** ist außer durch korrekte Elementaranalysen und Molmassebestimmungen noch durch spektroskopische Daten (³¹P, ¹H, ¹³C-NMR, MS) sowie durch die Reaktion mit Schwefel und Methyljodid gesichert.

Versuche, stabile P-aminosubstituierte Phosphaalkene als Dienophile einzusetzen, schlugen bisher fehl. Erfolgreich verliefen hingegen die Umsetzungen der P-ketimosubstituierten Alkylidenphosphane 3a-c mit Dimethylbutadien. Unter den vorstehend beschriebenen Reaktionsbedingungen entstehen in einheitlicher Reaktion die Diels-Alder-Addukte 4a-c.



		$\delta^{31}\text{P}$	Isomerenverteilung	
			vor	nach Reinigung
4a		33,6 ppm	75 %	10 %
		36,6 ppm	25 %	90 %
4b		33,3 ppm	90 %	15 %
		36,3 ppm	10 %	85 %
4c		30,0 ppm	75 %	0 %
		33,4 ppm	25 %	100 %

Die Diastereomere 4a-c fallen bei der Reaktion als rote Öle an, die sich nach mehrmaliger Reinigung in einer Sublimationsapparatur (10^{-4} Torr, 130°C Badtemperatur) am auf -60°C gekühlten Sublimationsfinger als gelbe bis orange glasartige Festkörper abscheiden. Dabei wird wie zuvor bei 2a,b eine Ver-

schiebung des Diastereomerenverhältnisses, in diesem Fall zugunsten der Verbindungen mit dem ^{31}P -Tieffeld-Shift registriert. Die Anteile der beiden Diastereomeren schwanken in Abhängigkeit von der Temperatur und Erhitzungsdauer. Retro-Diels-Alder-Reaktionen wurden bisher auch unter den relativ drastischen Bedingungen der Reinigung nicht festgestellt.

Mit der vorgeschlagenen Struktur von 4a-c stimmen die Elementaranalysen, die NMR- und MS-spektroskopischen Befunde sowie das chemische Verhalten gut überein. Hinweise auf Reaktionen von 3a-c als Dienkomponente ergaben sich bisher nicht bei unseren Untersuchungen.

Diese Befunde demonstrieren erneut die Verwandtschaft zwischen der (PC)- und (CC)-Doppelbindung und rechtfertigen die Bezeichnung dieser Stoffklasse als Phosphaalkene.

References:

21. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen;
20. Mitteilung: R.Appel und W.Paulen, Tetrahedron Lett., im Druck.

- 1) R.Appel, V.Barth, M.Halstenberg, Chem.Ber. 115, 1017 (1982).
- 2) R.Carrié, Y.Y.C.Yeung Lam Ko, F. de Sarlo, A.Brandi, J.C.S. Chem. Comm. 1981, 1131.
- 3) Y.Kobayashi, S.Fujino, I.Kumadaki, J.Am.Chem.Soc. 1981, 103, 2465.
- 4) A.Meriem, J.-P.Majoral, M.Revel, J.Navech, Tetrahedron Lett. 24 (19), 1975 (1983).
- 5) F.Mathey, F.Mercier, C.Charrier, J.Fischer, A.Mitschler, J.Am.Chem.Soc. 1981, 103, 4595-7.
- 6) G. de Lauzon, C.Charrier, H.Bonnard, F.Mathey, Tetrahedron Lett. 23 (5), 511-4 (1982).
- 7) R.Appel, S.Korte, M.Halstenberg, F.Knoch, Chem.Ber. 115, 3610-7 (1982).
- 8) R.Appel, R.Zimmermann, unveröffentlicht .

(Received in Germany 7 June 1983)