

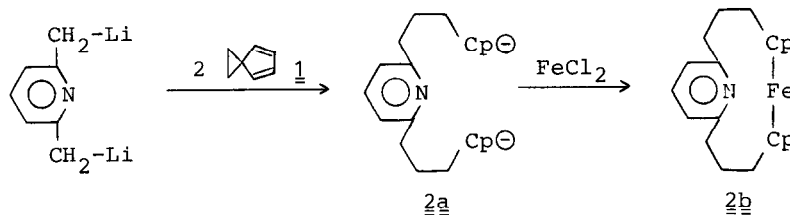
ÜBER EIN NEUES PRINZIP FÜR DIE SYNTHESE UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTER
 DIPHOSPHANLIGANDEN FÜR ÜBERGANGSMETALLE (1)

Thomas Kauffmann*, Elmar Antfang und Jürgen Olbrich

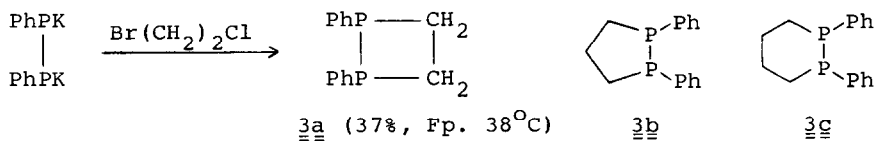
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Summary: Bidentate and tridentate ligands for transition metals are accessible in one-pot reactions (yield 62-88%) by ring opening of cyclic diphosphanes with organolithium compounds and subsequent reaction with electrophiles.

Wie von uns gezeigt, können durch nucleophile Ringöffnung des Cyclopropan-Ringes von 1 und dessen Benzohomologem relativ komplizierte Liganden für Übergangsmetalle im Eintopfverfahren hergestellt werden (2,3). Eine doppelte Ringöffnung führte z.B. zu 2a, das als 2b charakterisiert wurde (2).

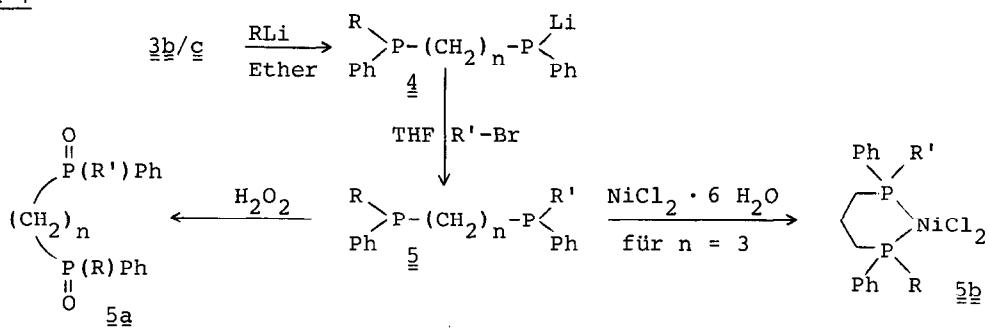


Weitere günstige Ausgangsverbindungen für Ligandsynthesen nach dem Ringöffnungsprinzip sind die bekannten cyclischen Diphosphane 3b und 3c (4) sowie der erstmals von uns erhaltene Heterocyclus 3a, der wie angegeben zugänglich ist (5). Wir berichten hier über Synthesen von zwei- und dreizähligen Diphosphan-Liganden, die von 3b und 3c ausgehen. Da Phosphan-Liganden in zahlreichen Organoubergangsmetallkatalysatoren eine wesentliche Rolle spielen, dürfte die hier vorgestellte neue Synthesemethode Interesse verdienen.

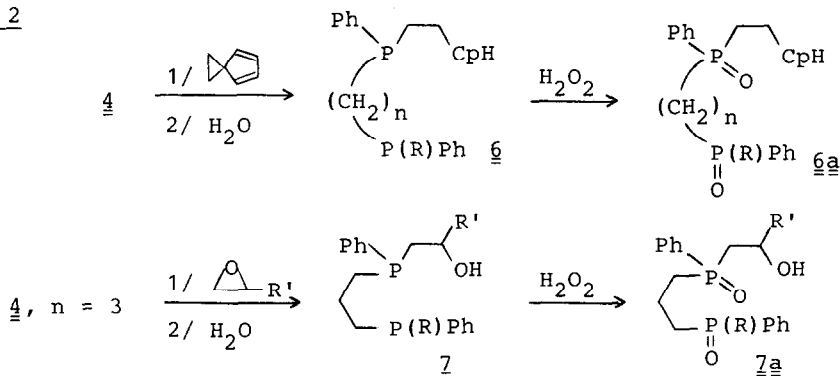


Issleib und Krech (4b) fanden, daß die P-P-Bindung von 3b und c durch Dimethylmagnesium, Aluminiumtriethyl oder Phenyllithium gespalten werden kann. Solche Ringöffnungen mit Organolithiumverbindungen eignen sich nach unseren Erfahrungen ausgezeichnet zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Diphosphanen, wenn man anschließend mit einem geeigneten Elektrophil umsetzt. Es können dabei außer inerten Resten auch solche mit einer Donorgruppe eingeführt werden, indem man - wie z.B. im Schema 2 - der ersten eine zweite nucleophile Ringöffnungsreaktion folgen läßt. Die Umsetzungen (Schema 1, 2 und Tabelle) wurden nach der unten angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Die Spaltung der Cyclen ist durch Farbwechsel (3b,c: farblos → gelborange; 1 und Oxirane: braunrot → farblos) leicht zu beobachten.

Schema 1





Schema 2



Bei diesen Synthesen ist der Lösungsmittelwechsel zwischen der Ringspaltung (Ether) und der Reaktion mit dem Elektrophil (THF) sehr wichtig. Führt man die Ringspaltung in THF durch, so entstehen bei der anschließenden Zugabe von Alkylbromiden die offenkettigen Diphosphate 5 nur in geringer Menge (6). Wird andererseits die Umsetzung der Li-Verbindungen 4 mit Elektrophilen in Ether vorgenommen, so entstehen die Diphosphate 5, 6 und 7 in geringem Maße oder gar nicht. - Die Diphosphate 5, 6 und 7 wurden zur Ausbeutebestimmung mit H_2O_2 zu den Diphosphandioxiden 5a, 6a und 7a oxidiert. Einige wurden außerdem, wie angegeben, in die Ni-Komplexe 5b übergeführt. Die Liganden 6 ($n = 3, 4$; $\text{R} = \text{Ph}$) wurden auch als Ru(II)-Komplexe charakterisiert (7).

Tabelle. Ausbeuten und Charakterisierung der erhaltenen Liganden.

			Diphosphan- dioxide <u>5a</u> , <u>6a</u> , <u>7a</u>		Ni(II)-Kom- plexe <u>5b</u>	
n	R	R'	Fp. (°C)	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Ausb. (%)
3	Ph	Et	143	71		
3	Ph	Bu	129	62		
3	Bu	Et	130	88		
3	Bu	Prop	130	80	163	77
3	Bu	iProp	a)	86	81	76
3	Bu	Pent	132	85	165	78
3	Bu	Hex	133	84	162	78
3	Me	Et	153	67		
4	Ph	Et	155	76		
3	Ph	} -CH ₂ -CH ₂ -CpH ^{b)}	c)	81		
4	Ph		159	76		
3	Ph	} $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	204	81		
3	Bu		149	79		
3	Ph	} $\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	209	73		
3	Bu		154	86		

- a) $\bar{\nu}_1$, $n_D^{20} = 1.5396$, b) -CpH =  und ,
- c) $\bar{\nu}_1$, $n_D^{20} = 1.5469$

Einige der synthetisierten potentiellen Liganden enthalten zwei Chiralitätszentren und dürften daher als Gemisch zweier Diastereomerer vorliegen. Aus finanziellen und zeitlichen Gründen wurde auf die Isomerentrennung verzichtet. - Die Struktur der erstmals dargestellten Verbindungen (gekennzeichnet durch Angabe des Schmelzpunktes oder des Brechungsindex) ist durch Elementaranalysen, Spektren oder Abbaureaktionen gesichert.

¹H-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen

3a (300 MHz): $\delta = 1.50-2.18$ (m; 4H, CH₂), 7.03-7.52 (m; 10 H, Aromaten-H). - ³¹P-NMR: $\delta = 33.11$ (s).

5a (R = Ph, R' = Et, n = 3; 300 MHz): $\delta = 0.97-1.15$ (m; 3H, CH₃), 1.72-2.06 (m; 4H, CH₂), 2.06-2.24 (m; 2H, CH₂), 2.32-2.56 (m; 2H, CH₂), 7.32-7.57 (m; 9H, Aromaten-H), 7.57-7.80 (m; 6H, Aromaten-H).

6a (R = Ph, n = 3; 60 MHz): δ = 1.13-3.00 (m; 11H, CH₂), 3.17-3.83 (m; 1H, CH), 5.80-6.43 (m; 3H, Cp), 7.03-7.93 (m; 15H, Aromaten-H).

6a (R = Ph, n = 4; 60 MHz): δ = 1.13-3.00 (m; 14H, CH₂), 5.87-6.43 (m; 3H, Cp), 7.20-7.90 (m; 15H, Aromaten-H).

7a (R = Ph, R' = Me, n = 3; 300 MHz): δ = 1.16-1.45 (m; 3H, CH₃), 1.80-2.53 (m; 8H, CH₂), 4.03-4.31 (m; 2H, CH, OH), 7.37-7.77 (m; 15H, Aromaten-H).

7a (R = Ph, R' = Et, n = 3; 300 MHz): δ = 0.83-0.95 (m; 3H, CH₃), 1.37-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.84-2.50 (m; 8H, CH₂), 3.77-4.05 (m; 2H, CH, OH), 7.37-7.77 (m; 15H, Aromaten-H).

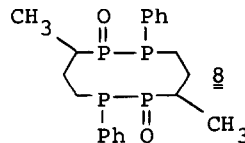
Ni-Komplex 5b: wegen paramagnetischer Anteile nur breite, wenig aussagekräftige ¹H-NMR-Signale.

DANK

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Synthese von 3a), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/36-2) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Vielelektronenliganden, VI. Mitteilung. - V. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. Ennen, Tetrahedron Lett. 1981, 5035.
- (2) Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, Angew. Chem. 92, 321 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 328 (1980).
- (3) K. Berghus, A. Hamsen, A. Rensing, A. Woltermann, Th. Kauffmann, Angew. Chem. 93, 116 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 117 (1981).
- (4) a) K. Issleib, F. Krech, Chem. Ber. 94, 2656 (1961); b) K. Issleib, K. Krech, *ibid.* 99, 1310 (1966). Die in (4b) beschriebene Synthese von 3b und 3c ist wesentlich günstiger als die in (4a) beschriebene.
- (5) J. Olbrich, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- (6) Bei der Umsetzung von 3a mit Methylolithium in THF und anschließend mit Brombenzol wurde nach oxidativer Aufarbeitung der 10gliedrige Heterocyclus 8 erhalten (5). Der Bildungsmechanismus ist unklar.
- (7) Th. Kauffmann, J. Olbrich, Tetrahedron Lett., nachstehend.



(Received in Germany 24 November 1983)