

TRIMETHYLSTANNYL-BIS(TRIFLUORMETHYL)PHOSPHAN ALS PERFLUOR-2-PHOSPHAPROPEN-
 ÄQUIVALENT BEI DIELS-ALDER-REAKTIONEN

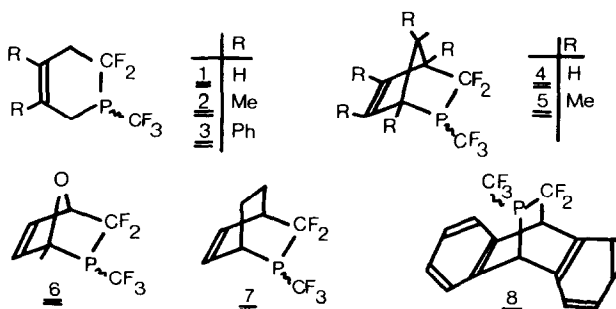
J. Grobe* und D. Le Van

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Corrensstr. 36, D-4400 Münster

Summary: The cyclic organophosphorus compounds 1 - 8 are prepared in high yields (82 - 95%) by reacting $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ with dienes at 70 °C, the dienophile for the [2+4] cycloadditions being the intermediate $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$.

Die aktuelle Frage nach der Eignung von acyclischen Phosphaalkenen als Dienophile für Diels-Alder-Reaktionen [1] konnte vor kurzem für eine Anzahl von Beispielen positiv beantwortet werden [2, 3]. Offensichtlich spielt die Natur der Substituenten eine entscheidende Rolle. Während das 1-Mesityl-2,2-diphenyl-1-phosphaethen weder mit elektronenreichen noch elektronenarmen Dienen reagiert [4], setzt sich das Perfluorphosphaalken $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ mit Cyclopentadien oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bereits bei -20 °C zu dem Phosphanorboren 4 bzw. dem Phosphinin 2 um [3]. Bei höheren Temperaturen ($T > 400$ °C) unterliegen solche Addukte der Retro-Dielspaltung und eignen sich daher als Speicher für $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ [5].

Für Synthesen in präparativem Maßstab mit $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ als Dienophil haben wir jetzt ein effektives Eintopf-Verfahren entwickelt, das hier beschrieben wird:



Für die Umsetzung werden das gewünschte Dien und die Phosphaalken-Vorstufe $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ im Molverhältnis 1 : 1 zusammen mit Chloroform als Lösungsmittel unter Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen und auf 70 °C erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt je nach Umsatzmenge durch fraktionierte Kondensation im Vakuum oder durch Destillation unter Inertgasatmosphäre.

Bei diesem Verfahren nutzen wir die Tatsache, daß sich das Stannylphosphan $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ schon bei 20 °C langsam, aber eindeutig unter Eliminierung von Me_3SnF zersetzt [6], und umgehen so die bisher angewandte Gasphasenpyrolyse [7]. Das in situ gebildete $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ wird wegen seiner hohen Reaktivität sofort vom Dien abgefangen. Ein besonderer Vorteil besteht dabei in der Vermeidung der bei reaktionsträgen Dienen beobachteten [2+2]-Selbstaddition des Phosphaalkens. Das Verfahren wurde bisher mit den in Tab. 1 aufgeführten Dienen überprüft und liefert die Phosphaheterocyklen 1 - 8 in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das gegenüber der bisher praktizierten Zweistufen-Synthese [3] vereinfachte Prinzip liefert mit Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien die Produkte 1, 2, 4 und 7, die sich auch hinsichtlich der Konformeren- bzw. Diastereomeren-Verhältnisse als identisch mit den aus vorpräpariertem $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ gewonnenen Diels-Alder-Addukten erweisen (s. Tab. 1 und Lit. [3]).

Tab. 1 Experimentelle Daten der Umsetzungen^{a)} von $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ mit Dienen.

Dien	Ansatz [mmol]	Reaktionsdauer [d] ^{b)}	Produkt/Ausbeute [%]	Komponentenverhältnis ^{c)} a : b
1,3-Butadien ^{d)}	1.8	4	<u>1</u> / 82	80 : 20
2,3- Dimethyl-1,3-butadien	1.8	2	<u>2</u> / 95	100 : 0
2,3- Diphenyl-1,3-butadien	1.5	3	<u>3</u> / 94	100 : 0
Cyclopentadien	2.2	0.5	<u>4</u> / 86	96 : 4
Pentamethylcyclopentadien	1.7	2	<u>5</u> / 92	80 : 20
2-Methylfuran	2.1	5	<u>6</u> / 93	e)
1,3- Cyclohexadien	1.6	14	<u>7</u> / 85	2 : 98
Anthracen	1.8	10	<u>8</u> / 88	100 : 0

a) In 0,5 ml Chloroform als Lösungsmittel; b) [d]= Tage; c) Konformere bei acyclischen, Diastereomere bei cyclischen Dienen; Unterscheidung s. [3]; d) SnCl_2 als Katalysator; e) 4 Isomere (s. Text!)

Zur Überprüfung der Reaktivität wurden die Umsetzungen mit Hilfe von NMR-Messungen (^1H , ^{19}F , ^{31}P) verfolgt; dabei ergibt sich für die untersuchten Diene folgende Abstufung:

Cyclopentadien > Pentamethylcyclopentadien, 2,3-Diphenyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien > 2-Methylfuran > 1,3-Butadien, 1,3-Cyclohexadien, Anthracen.

In Analogie zur Kohlenstoffchemie [8] lassen sich die [2+4]-Cycloadditionen des Phosphaalkens durch Lewis-Säuren wie SnCl_2 , SnCl_4 oder ZnCl_2 katalytisch beschleunigen. Allerdings führen diese Zusätze in der Regel zu den unerwünschten Nebenprodukten $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und Sn_2Me_6 .

Die neuen Verbindungen 3, 5, 6 und 8 werden durch analytische (C, H) und spektroskopische (^1H , ^{19}F , ^{31}P -NMR; MS) Untersuchungen eindeutig charakterisiert (Tab. 2).

Tab. 2 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 3, 5, 6 und 8.

3: MS: $m/z = 356$ (M^\oplus , 62%), $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{PH}) = 7.0$ (m, br., 5H), 6.8 (m, br., 5H), $\delta(\text{H}_2\text{C}) = 2.9$ (t, br., 2H), 1.7 (d, 2H, $J(\text{PH}) = 16$); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -53.8$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 69.4$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 6.0, 10.0$; $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System: $\delta(\text{F}_\text{A}) = -85.2$ (ddtq), $\delta(\text{F}_\text{B}) = -94.8$ (ddtq), $^2\text{J}(\text{FF}) = 284$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{A}) = 213$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{B}) = 51.4$, $^3\text{J}(\text{F}_\text{A}\text{H}) = 10.5$, $^3\text{J}(\text{F}_\text{B}\text{H}) = 7$; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -20.6$.

5: MS: $m/z = 286$ (M^\oplus , 35%), $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.9$ (m, 1H), 1.6 (m, br., 6H), 1.4 (d, 3H, $J(\text{PH}) = 18$), 1.1 (d, 3H, $J(\text{PH}) = 1.5$), 0.7 (dd, 3H, $J(\text{PH}) = 4$, $J(\text{HF}) = 0.8$); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -49.9$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 74$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 6.0, 10.0$, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System, $\delta(\text{F}_\text{A}) = -97.7$ (ddq), $\delta(\text{F}_\text{B}) = -108.8$ (ddq), $^2\text{J}(\text{FF}) = 254$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{A}) = 220$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{B}) = 10$; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta(\underline{5a}) = 15.3$, $\delta(\underline{5b}) = 2.7$.

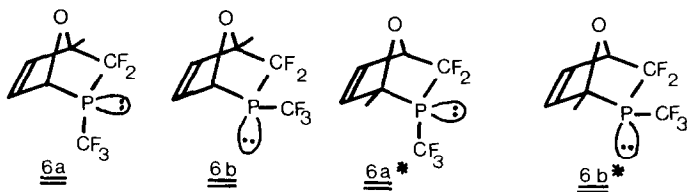
6: MS: $m/z = 232$ (M^\oplus , 45%), $^1\text{H-NMR}$: ($\underline{6a}$, $\underline{6b}$) = 6.8 (dm, 2H), 5.4 (dm, 1H), 2.5 (d, 3H); ($\underline{6a}^*$, $\underline{6b}^*$) = 7.0, 6.2 (m, 2H), 5.5, 4.0 (t, 1H), 2.5, 2.2 (m, 3H), $^{19}\text{F-NMR}$: $\underline{6a}$: $\delta(\text{CF}_3) = -50.3$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 72$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 4.0, 11.0$, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System $\delta(\text{F}_\text{A}) = -95.2$ (ddq), $\delta(\text{F}_\text{B}) = -101.6$ (ddq), $^2\text{J}(\text{FF}) = 257$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{A}) = 11.0$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{B}) = 18$; $\underline{6b}$: $\delta(\text{CF}_3) = -51.3$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 72$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 7.0, 9.0$, $\delta(\text{CF}_2) = -98.0$ (dm), -98.4 (dm), $\underline{6a}^*$: $\delta(\text{CF}_3) = -51.8$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 72$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 4.0, 12.0$, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System: $\delta(\text{F}_\text{A}) = -96.3$ (ddm), $\delta(\text{F}_\text{B}) = -108.3$ (ddm), $^2\text{J}(\text{FF}) = 258$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{A}) = 202$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{B}) = 4.0$, $\underline{6b}^*$: $\delta(\text{CF}_3) = -52.5$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 54$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 6.0, 8.0$, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System, $\delta(\text{F}_\text{A}) = -84.2$ (dm), $\delta(\text{F}_\text{B}) = -102.7$ (dm), $^2\text{J}(\text{FF}) = 245$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{A}) = 25$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{B}) = 175$; $^{31}\text{P-NMR}$: δ : $\underline{6a}$: -12.0 , $\underline{6b}$: -19.9 , $\underline{6a}^*$: 40.0 , $\underline{6b}^*$: 34.5 .

8: MS: $m/z = 328$ (M^\oplus , 77%), $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.1$ (m, 8H), $\delta(\text{HCCF}) = 4.8$ (ddt, 1H), $\delta(\text{HCP}) = 4.5$ (ddd, 1H); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = -50.3$ (ddd), $^2\text{J}(\text{PF}) = 77$, $^4\text{J}(\text{FF}) = 4.4, 12.0$, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System $\delta(\text{F}_\text{A}) = -80.0$ (dddq), $\delta(\text{F}_\text{B}) = -90.8$ (dddq), $^2\text{J}(\text{FF}) = 256$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{A}) = 22.5$, $^2\text{J}(\text{PF}_\text{B}) = 22$; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 0.5$.

MS: 70 eV/ 20 °C; NMR: in CDCl_3 , δ_H (80 MHz, rel. zu TMS), δ_F (84.66 MHz, rel. zu CCl_3F , δ_P (36.44 MHz, generell ^1H -BB-Entkopplung, rel. zu 85% H_3PO_4).

In den Massenspektren treten die Molekülionen generell mit hoher relativer Häufigkeit (35 - 77 %) auf. Für die Unterscheidung der Konformeren bzw. Diastereomeren sind insbesondere die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren eine große Hilfe.

Besonderes Interesse beansprucht die Reaktion von 2-Methylfuran mit $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$, die zu einem Gemisch aus vier Isomeren ($\underline{6a}$, $\underline{6b}$, $\underline{6a^*}$, $\underline{6b^*}$) führt.



Nach eingehenden NMR-Studien und Ergebnissen einer bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion von $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ mit 2-Methylfuran ist $\underline{6a}$ das Primärprodukt der Cycloaddition. Es wandelt sich bei 70 °C in die Isomeren $\underline{6b}$, $\underline{6a^*}$ und $\underline{6b^*}$ um. Das Isomerenverhältnis beträgt nach 30 Stunden: $\underline{6a} : \underline{6b} : \underline{6a^*} : \underline{6b^*} = 22 : 13 : 25 : 40$. Die Umlagerung zu $\underline{6a^*}$ und $\underline{6b^*}$ deutet auf eine überraschend leicht erfolgende Cycloreversion von $\underline{6a}$ bzw. $\underline{6b}$ hin. Diese Vermutung konnte inzwischen durch Umsetzung von $\underline{6}$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bestätigt werden; bei 70 °C entsteht ein Gemisch aus $\underline{2}$ und 2-Methylfuran.

Es ist zu erwarten, daß sich das beschriebene Syntheseprinzip allgemein auf Vorstufen des Typs $\text{Me}_3\text{SnE}(\text{R})\text{CFR}'\text{R}''$ übertragen läßt.

Literatur

- Mitteilung V der Reihe "Reaktive $\text{E}=\text{C}$ (p-p) π -Systeme"; Mitteilung IV s. [5].
- 1 R. Appel, F. Knoll u. I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981).
 - 2 A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel u. J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1975 (1983); Y. Y. C. Yeung Lam Ko u. R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1640 (1984); R. Appel, F. Knock u. R. Zimmermann, *Chem Ber.* **118**, 814 (1985).
 - 3 J. Grobe u. D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **40b**, 467 (1985).
 - 4 Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens u. F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **40**, 991 (1984).
 - 5 M. Binnewies, J. Grobe u. D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **40b**, (1985) im Druck.
 - 6 P. Dehnert, J. Grobe u. D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **36b**, 48 (1981).
 - 7 J. Grobe u. D. Le Van, *Angew. Chem.* **96**, 716 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 710 (1984); M. Binnewies, J. Grobe u. D. Le Van, *Phosphorus and Sulfur*, **22**, 349 (1985).
 - 8 J. Sauer u. R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).

(Received in Germany 4 April 1985)