

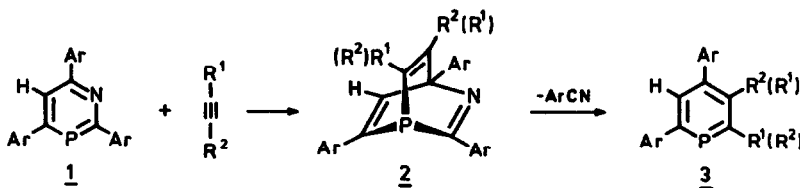
(4+2)-CYCLOADDITIONEN VON 1,3 λ^3 -AZAPHOSPHININEN MIT ALKINYLPHOSPHANEN
BEI HOHEN DRUCKEN.

*
G. Märkl, Ch. Dörges, Th. Riedl
Institut für Organische Chemie der Universität,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg
F.-G. Klärner, C. Lodwig
Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität,
Universitätstr. 150, D-4630 Bochum

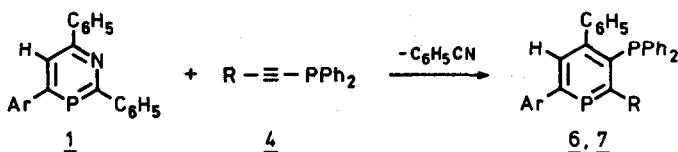
Summary: By the title-reaction primarily 1-phosphino-3-azabarrelenes are formed, which decompose spontaneously by elimination of benzonitrile to give the phosphino substituted λ^3 -phosphinines.

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktion bei hohen Drucken (1-12 kbar) ist seit langem bekannt [1-3]. Die Aktivierungsvolumina Δv^\ddagger wurden in einem Bereich von -25 bis -54 [cm³·mol⁻¹] gefunden [4], θ -Werte ($\theta = \Delta v^\ddagger / \Delta v$) von 0.80-1.00 (in einigen Fällen wurden Werte $\theta > 1.0$ gefunden, d.h. $\Delta v^\ddagger < \Delta v$) zeigen an, daß die Übergangszustände hinsichtlich ihres Volumenbedarfs produktähnlich sind. Dies wird als Hinweis auf eine cyclische Übergangszustandsgeometrie konzertierter Diels-Alder-Reaktionen gewertet [5].

Bei den von uns untersuchten [4+2]-Cycloadditionen von 1,3 λ^3 -Azaphosphininen **1** [5] mit Alkinen bilden sich über die nicht stabilen Azaphosphabarrelene **2** in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Eliminierung von ArCN die λ^3 -Phosphinine **3**:



Während für $R^1, R^2 = \text{-Alkyl, -Aryl, -CHO, -COR, -COOR}$ die Bildung der λ^3 -Phosphinine **3** bereits in siedendem Benzol oder Toluol glatt und in guten Ausbeuten verläuft [6], reagieren die Alkynylphosphane **4** in siedendem Toluol auch bei sehr langen Reaktionszeiten nur in sehr geringen Ausbeuten (0-10%) zu den erwarteten Diphenylphosphino- λ^3 -phosphininen **6, 7**.



1a, Ar = C₆H₅; **1b**, Ar = 4-CH₃C₆H₄;

6, Ar = C₆H₅; **7**, Ar = 4-CH₃C₆H₄

a, R = H; **b**, R = PPh₂;

Wir können nun zeigen, daß bei der Umsetzung von **1** mit **4** bei 8-10 kbar in Toluol bei 100-140°C [7] die Ausbeuten an **6, 7** doppelt bis über 30mal so hoch liegen wie beim Arbeiten unter Normaldruck, so daß erst unter diesen Bedingungen die Darstellung der phosphinosubstituierten λ^3 -Phosphinine präparativ brauchbar wird.

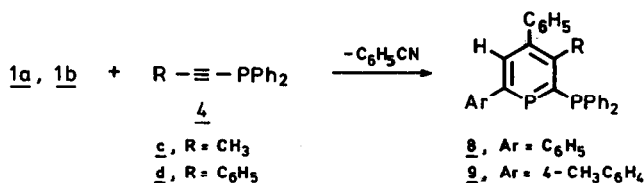
6a, R = H (9.3 kbar, 120°C, 22h), Ausb. 8.2% (in sied. Toluol bei Normaldruck, Rkt.zeit 41h, Ausb. 2%); Schmp. 150-153°C (aus ^tBuOMe/PE 1:2); **MS** (70 eV), m/z = 432 (62%, M⁺), 431 (100, [M·H]⁺); **¹H-NMR** (CDCl₃, 250 MHz), H_α : 8.52 ppm (dd, ²J(P/H) = 39.3 Hz, ³J(P/H) = 5.0 Hz); H_β : 7.93 (dd, ³J(P/H) = 5.12 Hz, ⁴J(P/H) = 3.87 Hz); **³¹P-NMR** (CDCl₃), $\lambda^3\sigma^2$ -P: $\delta = +192.6$ ppm (d, ³J(P/P) = 4.26 Hz); $\lambda^3\sigma^3$ -P: $\delta = -4.63$ ppm (d).

7a, R = H (8.0 kbar, 100°, 20h), Ausb. 25%, Schmp. 125-127°C (aus EtOH); **MS**, 446 (98, M⁺); 445 (100, [M·H]⁺); **¹H-NMR**, H_α : 8,50 (dd, ²J(P/H) = 39.3 Hz, ³J(P/H) = 5.1 Hz); H_β : 7,92 (dd, ⁴J(P/H) = 3,91 Hz); CH₃: 2,38 (s); **³¹P-NMR**, $\lambda^3\sigma^2$ -P: $\delta = +191,9$ (d, ³J(P/P) = 4.10 Hz); $\lambda^3\sigma^3$ -P: $\delta = -4.74$ (d).

6b, R = PPh₂ (8.2 kbar, 140°, 70h), Ausb. 27% (in sied. Toluol bei Normaldruck, Rkt.zeit 140h, Ausb. <1%); Schmp. 91-93°C (aus EtOH); **MS** (70 eV), m/z = 616 (100, M⁺), 539 (77, [M·Ph]⁺); 431 (48, [M·PPh₂]⁺); 308 (39, M²⁺); 185 (30, Ph₂P⁺); **¹H-NMR**, H_β : 7.64 (d, ³J(P/H) = 5.45 Hz); **³¹P-NMR**, $\delta = +215,2$ (d, ²J(P/P α) = 20,9 Hz); $\lambda^3\sigma^3$ -P α : $\delta = -5,49$ (dd, ³J(P α /P β) = 184.1 Hz, $\lambda^3\sigma^3$ -P β : $\delta = -0,59$ (d).

7b, R = PPh₂ (8.5 kbar, 140°, 72h), Ausb. 34%, Schmp. 140-143°C (aus CHCl₃/EtOH); MS, m/z = 630 (100, M⁺·); 553 (72, [M·Ph]⁺); 445 (55, [M·PPh₂]⁺); 315 (37, M²⁺·); ¹H-NMR, Hβ: 7.62 (d, ³J(P/H) = 5.47 Hz); CH₃: 2,32 (s); ³¹P-NMR, λ³σ²-P: δ = +214,7 (d, J(P/Pα) = 20.7 Hz), λ³σ³-Pα: δ = -5,40 (dd, ³J(Pα/Pβ) = 184.2 Hz, ²J(Pα/P) = 20.7 Hz), λ³σ³-Pβ: -0,73 (d).

Bei den Alkinylphosphanen 4c, 4d kehrt sich die Regiochemie der Cycloaddition um, man erhält die 2-Diphenylphosphino-λ³-phosphinine 8 und 9:



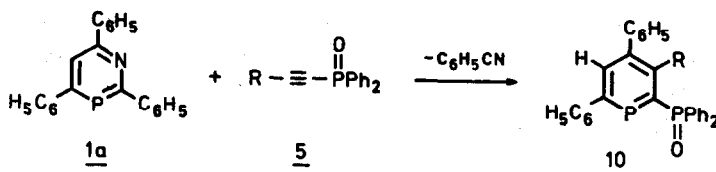
8c, R = CH₃ (8.2 kbar, 130°, 23h); Ausb. 36% (in sied. Toluol bei Normaldruck, Rkt.zeit 220h, Ausb. 7%); Schmp. 168- 170°C (aus CHCl₃/EtOH); MS, m/z = 446 (100%, M⁺·); m/z = 445 (73, [M·H]⁺); ¹H-NMR, Hβ: 7.81 (d, J(P/H) = 5.48 Hz); CH₃: 2.42 (dd, J(P/H) = 1.6 Hz, J(P/H) = 1.62 Hz); ³¹P-NMR, λ³σ²-P: δ = +212.7 (d, ²J(P/P) = 34.8 Hz); λ³σ³-P: δ = -2.5 (d).

9c, R = CH₃ (9.0 kbar, 130°, 46h); Ausb. 35%; Schmp. 134-136°C (aus CHCl₃/EtOH); MS, m/z = 460 (100, M⁺·); 459 (69 [M·H]⁺); ¹H-NMR, Hβ: 7,80 (d, ³J(P/H) = 5.56 Hz); CH₃: 2,41 (dd, ⁴J(P/H) = 1,59 Hz = ⁴J(Pα/H)); Tol-CH₃: 2.32 (s); ³¹P-NMR, λ³σ²-P: δ = +210,22 (d, ²J(P/P) = 34,57 Hz); λ³σ³-P: δ = -4,97 (d).

8d, R = C₆H₅ (8.6 kbar, 100°, 21h), Ausb. 60%; Schmp. 179-180°C (aus CHCl₃/EtOH); MS, m/z = 508 (70%, M⁺·); 507 (100, [M·H]⁺); ¹H-NMR, Hβ: 7.97 (d, J(P/H) = 5.67 Hz); ³¹P-NMR, λ³σ²-P: δ = +213.2 (d, J(P/P) = 228 Hz), λ³σ³-P: δ = -6.34 (d).

9d, R = C₆H₅ (8.9 kbar, 100°, 24h); Ausb. 33%; Schmp. 197-198°C (aus CHCl₃/EtOH); MS, m/z = 522 (86%, M⁺·); 521 (100%, [M·H]⁺); ¹H-NMR, Hβ: 7.95 (d, J(P/H) = 5.7 Hz); CH₃: 2.32 (s); ³¹P-NMR, λ³σ²-P: δ = +212,66 (d, J(P/P) = 22,84 Hz), λ³σ³-P: δ = -6.32 (d).

Die Alkinylphosphanoxide 5b, 5c reagieren mit den 1,3λ³-Azaphosphininen schon bei Normaldruck in siedendem Toluol bei Reaktionszeiten bis 150h gegenüber den Phosphanen mit deutlich besseren Ausbeuten zu den Diphenylphosphinoxido-λ³-phosphininen 10, so daß sich hier eine Reaktionsführung unter hohem Druck erübrigt:

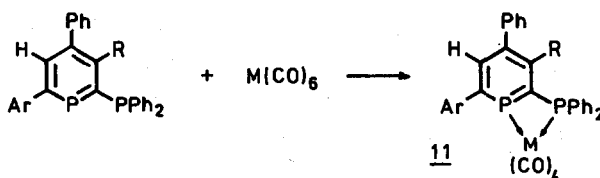


b. R = CH₃; c. R = C₆H₅;

10a. R = CH₃, Ausb. 34%, Schmp. 200-205°C; MS, m/z = 462 (100%, M⁺·);

10b. R = C₆H₅, Ausb. 55%, Schmp. 222-225°C; MS, m/z = 524 (100%, M⁺·); ³¹P-NMR, λ³σ²-P: δ = +219.0 ppm (d, J(P/P) = 113 Hz); λ³σ³-P: δ = -30.6 (d);

Die 2-Phosphino-λ³-phosphinine **8**, **9** sind als bidentate Phosphinliganden zur Bildung von Chelatkomplexen z.B. mit M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) **11** befähigt.



11a. Ar = C₆H₅, R = Ph, M = W; Ausb. 41 %, Schmp. 155-160°C, orangegelbe Kristalle, MS, m/z = 804 (100, M⁺·)

- [1] R. van Eldik, T. Asano, W.J. le Noble, Chem. Rev. **89** (1989) 549; Th. Thies, *Chimia* **32** (1978) 79; J.A. Gladysz, *Chemtech* **9** (1979) 372; P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 184.
- [2] W.J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* **92** (1980) 887 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 841;
- [3] G. Jenner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, 275.
- [4] *Organic High Pressure Chemistry*, W.J. le Noble, Elsevier 1988; *Liquid Phase Pressure Chemistry*, N.S. Isaacs, John Wiley and Sons 1981.
- [5] Übersicht: F.-G. Klärner, *Chemie in unserer Zeit* **23** (1989) 53.
- [6] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1093. [6] Th. Riedl, Diplomarbeit 1989, Universität Regensburg.