

ZUR UMSETZUNG VON λ^3 -PHOSPHINEN MIT DIPHENYLCARBEN AUS DIPHENYLDIAZOMETHAN

G. Märkl* und K. Hohenwarter

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

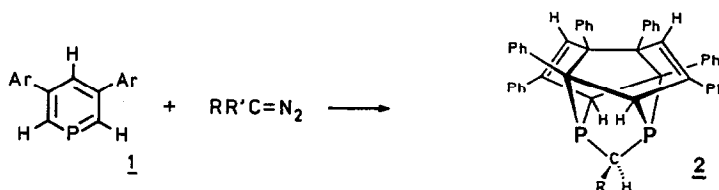
M.L. Ziegler und B. Nuber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg,

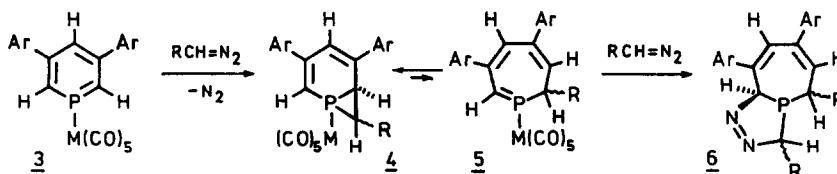
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg

Summary: 2,4,6-Trisubstituted λ^3 -phosphines by the title reaction form 1-phosphabicyclo[3.1.0]hexenes-3; 3,5-disubstituted λ^3 -phosphines react with excess diphenyldiazomethane finally to give tris(vinyl)-substituted phosphiranes.

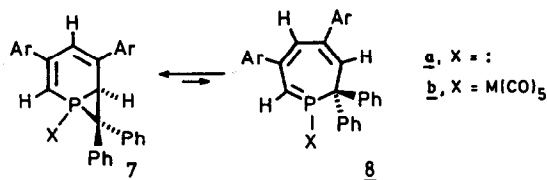
2,4,6-Triaryl- λ^3 -phosphine reagieren mit Halogencarbenen R-C-Cl (R= Cl, C₆H₅, H) unter Eliminierung des Phosphors und Insertion des Carbens zu 1,3,5-Triaryl-2R-benzolen [1]. Erst kürzlich fand H.J. Beckh [2], daß bei der Umsetzung von 3,5-Diaryl- λ^3 -phosphinen **1** mit Diazomethan und mit mono- und disubstituierten Diazomethanen R¹R²C=N₂ (R¹=H, R²=CH₃, C₆H₅ bzw. R¹R²=CH₃) in einer ungewöhnlichen Dimerisierungsreaktion aus 2 Mol **1** und 1 Mol Carben R¹R²C: Diphosphachiropteradiene **2** gebildet werden:



Die 3,5-Diphenyl- λ^3 -phosphinin-M(CO)₅-Komplexe **3** (M= Cr, Mo, W) zeigen ein gänzlich anderes Verhalten. Mit Diazoalkanen RCH=N₂ (R=H, CH₃) entstehen über die Phosphanorcaradiene **4** durch 1,3-dipolare Cycloaddition eines zweiten Mols Diazoalkan an die zu **4** valenzisomeren Tropyli-
 idene **5** die [5.3.0]-Bicyclen **6** [3]:

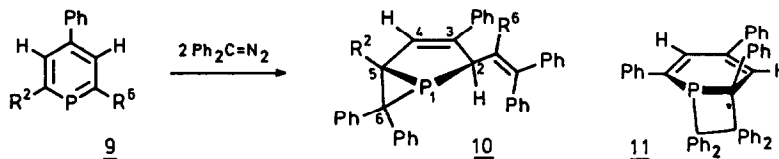


Diphenyldiazomethan reagiert sowohl mit den freien Phosphininen **1** [2] wie mit **3** [3] zu den Norcaradienen **7**, die mit den valenzisomeren 2H-Phosphepinen **8** im Gleichgewicht stehen:



Während 2,4,6-Triaryl- λ^3 -phosphinine mit Diazoalkanen in Gegenwart protischer Reagentien, z.B. Alkoholen, zu λ^5 -Phosphininen abreagieren [4], wurden Umsetzungen mit Diazoalkanen in aprotischen Solventien bislang nur in einem Fall beschrieben [5].

Überraschenderweise beobachten wir nun, daß 2,4,6-Triaryl- λ^3 -phosphinine, z.B. 2,6-Di-p-tolyl-4-phenyl- λ^3 -phosphinin **9a** mit 2 Mol Diphenyldiazomethan in siedendem Benzol (Reaktionszeit 6 Tage) ein Reaktionsprodukt aus 1 Mol Phosphinin **9a** und formal 2 Mol Ph_2C : liefert, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten und dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [6] um das Derivat von 1-Phospha-bicyclo[3.1.0]hexen-3 **10a** handelt:



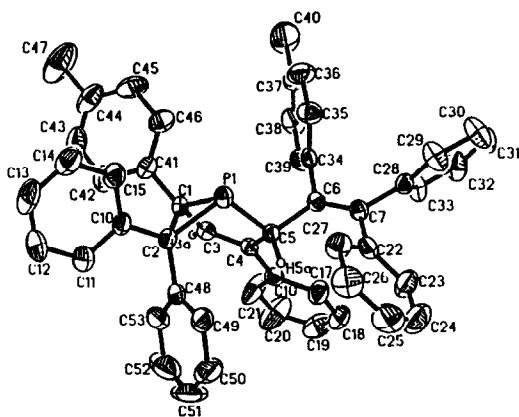
a: R², R⁶ = 4-MeC₆H₄; b: R², R⁶ = C₆H₅; c: R² = ^tBu (C₆H₅), R⁶ = C₆H₅(^tBu)

10a, Fp = 234-236 °C (farblose Kristalle aus CH₃CN), Ausb. 61%; MS (70 eV), M⁺, m/z = 684 (rel. Int. 100%); [M·CHPh₂]⁺, 517 (55); [517-C₇H₈]⁺, 425 (16); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃), CH₃C₆H₄: δ = 2.21 (d, J = 1.30 Hz); H-2: 3.95 (dd, J = 2.43 Hz, 0.5 Hz); H-4: 6.08 (dd, 2.43 Hz, 0.5 Hz); ³¹P-NMR (CDCl₃), δ = -104.95 ppm;

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

P(1)-C(1) 188.0(5); P(1)-C(2) 189.1(5); P(1)-C(5) 188.1(5); C(1)-C(2) 157.0(6); C(1)-C(3) 147.8(7); C(3)-C(4) 134.4(7); C(4)-C(5) 152.4(6); C(5)-C(6) 152.9(7); C(6)-C(7) 133.0(7); C(1)/P(1)/C(2) 49.2(2)°; P(1)/C(1)/C(2) 65.8(2)°; C(1)/C(2)/P(1) 65.1(3)°; C(1)/P(1)/C(5) 91.4(2)°; P(1)/C(1)/C(3) 107.2(3)°; C(1)/C(3)/C(4) 118.8(4)°; C(3)/C(4)/C(5) 114.4(4)°; P(1)/C(5)/C(4) 107.8(3)°; C(2)/C(1)/C(3) 113.6 (4)°;

10b, Fp = 185-188°C (farblose Kristalle aus Eisessig), Ausb. 25 %; MS, M⁺, m/z = 656 (100); [M·CHPh₂]⁺, 489 (39); [489-C₆H₆]⁺, 411 (3); ¹H-NMR, H-2: 3.98 (dd, ²J(P/H) = 2.11 Hz, ⁴J(H/H) = 2.44 Hz); H-4: 6.12 (dd, ³J(P/H) = 2.72 Hz); ³¹P-NMR, δ = -104.93 ppm.

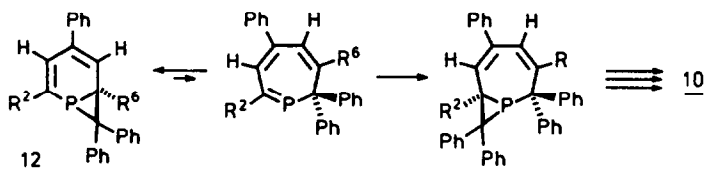
ORTEP-Plot von **10a** [6]

Die Umsetzung von **9b** mit Diphenyldiazomethan war bereits von K. Dimroth [7] beschrieben worden, dem erhaltenen Produkt mit den gleichen physikalischen und spektroskopischen Daten wie für **10b** wurde die inkorrekte Struktur eines 1-Phospha-bicyclo[4,2,0]octa-2,4-diens **11** zugeschrieben.

Bei der Reaktion von 2-tert-Butyl-4,6-diphenyl- λ^3 -phosphinin **9c** mit Diphenyldiazomethan kann die Stellung des tert-Butylrestes in **10c** nicht eindeutig festgelegt werden.

10c, Fp = 184-186°C (farblose Kristalle), Ausb. 16 %; MS, M^+ ; m/z = 636 (100); $[M \cdot C_4H_9]^+$, 579 (11); $[M \cdot CHPh_2]^+$, 463 (41); $[Ph_2CH]^+$, 167 (53); 1H -NMR ($CDCl_3$), H-2 : 3.72 (dd, $^4J(H-2/H-4) = 2.23$, $^2J(P/H) = 0.5$ Hz); H-4 : 6.12 (dd, $^3J(P/H) = 0.50$ Hz); C_6H_5 : 6.49-7.82 (m); ^{31}P -NMR ($CDCl_3/CHCl_3$), δ = -128.99 ppm; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$), C-2 : 51.75 (d, $^1J(P/C) = 32.28$ Hz); C-5 : 59.07 (d, $^1J(P/C) = 41.80$ Hz); C-6 : 67.72 (d, $^1J(P/C) = 33.0$ Hz).

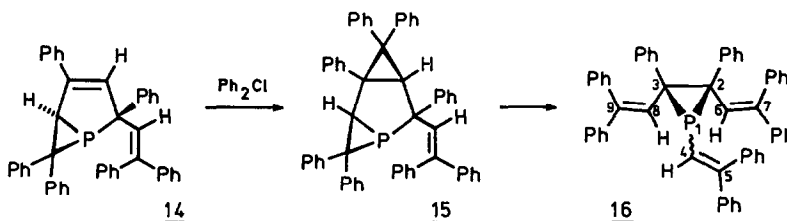
Mechanistisch muß man annehmen, daß auch bei der Bildung von **10** zunächst die Norcaradiene **12** (entspr. **7**) gebildet werden, die über die 2H-Phosphepine **13** mit einem zweiten Mol Carben zu **10** abreagieren:



Daß die Norcaradiene **12** Zwischenstufen sind, zeigt die Umsetzung von **9c** mit $Ph_2C=N_2$. Nach 4d Reaktionszeit in der Siedehitze erhält man neben **10c** ein farbloses, kristallines Produkt, bei dem es sich um das Norcaradien **12c** handelt. ($R^6 = Ph$, $R^2 = tBu$ oder $R^6 = tBu$, $R^2 = Ph$), Fp = 143-145°C (aus

EtOH); 16%; MS (70 eV), M^+ , $m/z = 470$ (96%); $[M \cdot CPh_2]$, 303 (100); ^{31}P -NMR, $\delta = -112.73$ ppm.

Das vom 3,5-Diphenyl- λ^3 -phosphinin 1 ($Ar = C_6H_5$) sich ableitende Norcaradien 7a, $Ar = C_6H_5$ reagiert mit überschüssigem Diphenyldiazomethan (sied. Benzol, Reaktionszeit 5h) weiter; man erhält ein farbloses, kristallines Reaktionsprodukt, bei dem nach den spektroskopischen Daten das Tris(vinyl)-phosphiran 16 vorliegt:



16, Fp = 176-176.5°C (farblose Kristalle aus MeOH), Ausb. 94%; FD-MS, M^+ , $m/z = 746$; 1H -NMR, H-4, $\delta = 6.59$ (s); H-6, H-8 : 5.36 (s); ^{31}P -NMR, $\delta = -153.9$ ppm.

Die Bildung von 16 aus 7a ($Ar = C_6H_5$) läßt annehmen, daß sich analog 10 zunächst der [5.3.0]-Bicyclus 14 bildet, der nach Cycloaddition eines dritten Mols Ph_2C : an die Δ^3 -Phospholendoppelbindung über 15 zu 16 umlagert.

- [1] G. Märkl, A. Merz, Tetrahedron Lett. **17** (1971) 1303;
- [2] G. Märkl, H.J. Beckh, K.K. Mayer, M.L. Ziegler, Th. Zahn, Angew. Chem. **99** (1987) 255; Angew. Chem. Int.Ed.Engl. **26** (1987) 236.
- [3] G. Märkl, H.J. Beckh, M.L. Ziegler, B. Nuber, Angew. Chem. **99** (1987) 1214; Angew. Chem. Int.Ed.Engl. **26** (1987) 1134.
- [4] P. Kieselack, K. Dimroth, Angew. Chem. **86** (1974) 129; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. **13** (1974) 148.
- [5] P. Kieselack, C. Helland, K. Dimroth, Chem. Ber. **108** (1975) 3671.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von 10b: Gerät AED II, MoK_{α} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $C_{51}H_{41}P$, $M = 684.9$, Raumgruppe $C_{2h}P2_1/n$, $a = 13.030(9)$, $b = 20.61(1)$, $c = 14.978(6) \text{ \AA}$, $\beta = 101.66(5)$, $V = 3928.32 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_r = 1.16$. Datensammlung: Einkristall $0.42 \times 0.49 \times 0.83 \text{ mm}^3$, Scan ω , gemessener 2θ -Bereich: $3-50^\circ$ in $\pm hkl$, 7510 gemessene Reflexe, davon 3337 symmetrieunabhängig und 3859 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$). Strukturlösung: Direkte Methoden (Rechner: Microvax II; Programm: SHELXTL PLUS); 469 Parameter, $R = 5.7$, $R_w = 4.6$, $-0.24e/\text{\AA}^3 \leq \rho \leq 0.23e/\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54665, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(Received in Germany 4 July 1990)