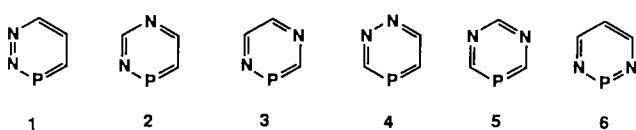


2,4,6-Triaryl-1,3,5 λ^3 -diazaphosphinine

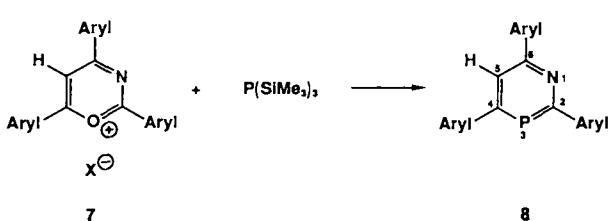
Von Gottfried Märkl* und Christian Dörge

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

In den 1,2 λ^3 -[2] und 1,4 λ^3 -Azaphosphininen^[1] wird die Reaktivität gegenüber den λ^3 -Phosphininen durch die N/P-Elektronegativitätsdifferenz drastisch verändert; die 1,3 λ^3 -Azaphosphininen^[3], bei denen eine mesomere Wechselwirkung der Heteroatome nicht möglich ist, haben sich unter anderem als wertvolle Synthesebausteine für die Darstellung funktionell substituierter λ^3 -Phosphininen erwiesen^[4]. Es erschien uns daher besonders interessant zu untersuchen, in welcher Weise sich in den Diaza- λ^3 -phosphininen die Heteroatomeinflüsse verstärken oder kompensieren. Von den zu den Triazinen elementhomologen Diaza- λ^3 -phosphininen **1–6** ist bislang lediglich ein Derivat des 1,2,4 λ^3 -Diazaphosphinins **4** (siehe unten) beschrieben worden^[5].

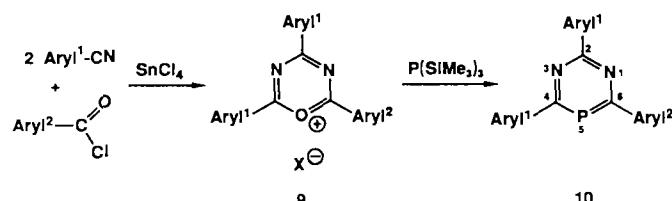


Vor einigen Jahren konnten wir die von R. R. Schmidt et al. beschriebenen 3-Azapyryliumsalze **7**^[6] durch O/P-Austausch mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[7] in die 1,3 λ^3 -Azaphosphinine **8** über-



führen^[3]. Diese Synthese entspricht dem O/P-Austausch mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in Pyryliumsalzen zu λ^3 -Phosphininen^[8] und der Bildung von 1,3 λ^3 -Azaphospholen^[9] und 1,2,4 λ^3 -Diazaphospholen^[10] aus den entsprechenden Oxoniumsalzen.

Mit den ebenfalls nach R. R. Schmidt et al.^[6] auf sehr einfache und elegante Weise durch Umsetzung von Aroylchloriden und Arylnitriilen mit SnCl_4 zugänglichen 2,4,6-Triaryl-3,5-diazapyryliumsalzen **9**, $\text{X}^\ominus = \text{SnCl}_5^\ominus$ gelingt dieser O/P-Austausch nicht. Die durch Umsetzung der SnCl_5^\ominus -Salze mit NH_4PF_6 , NaI oder NaClO_4 in wasserfreiem Acetonitril erhältlichen Salze sind dem O/P-Austausch ebenfalls weder mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ noch mit $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ^[11] oder PH_3 ^[12] zugänglich (dieses Verhalten entspricht dem der entsprechenden Azapyryliumsalze **7**). Die aus **9**, $\text{X} = \text{SnCl}_5^\ominus$, mit AgBF_4 zugänglichen Fluoroborate **9**, $\text{X} = \text{BF}_4^\ominus$ (Ausb. 80–90%) reagieren mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in CH_3CN ebenfalls nur zu einem undefinierten Produktgemisch. Erst die Umsetzung in siedendem Benzol (Reaktionszeit 24 h) liefert – nach chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel 60/Toluol) – schwach gelbe, kristalline Produkte, bei denen es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um die 1,3,5 λ^3 -Diazaphosphinine **10** (Tabelle 1) handelt.



9, 10: **a**, $\text{Aryl}^1 = \text{Aryl}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **b**, $\text{Aryl}^1 = \text{Aryl}^2 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; **c**, $\text{Aryl}^1 = \text{Aryl}^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; **d**, $\text{Aryl}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Aryl}^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; **e**, $\text{Aryl}^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{Aryl}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **f**, $\text{Aryl}^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{Aryl}^2 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; **g**, $\text{Aryl}^1 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Aryl}^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{X}^\ominus = \text{SnCl}_5^\ominus$, PF_6^\ominus , I^\ominus , ClO_4^\ominus , BF_4^\ominus

Die Massenspektren der Diazaphosphinine **10** zeigen deren Zersfall in die Bausteine $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$ und $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$; die Massenspektren der unsymmetrisch substituierten Derivate lassen auf ein Scrambling (Platzwechsel der Substituenten) in den Radikalkationen schließen (im Massenspektrum von **10f** werden z. B. auch die Molekülpeaks von **10b** und **10g** beobachtet).

Neben dem 1,2,4 λ^3 -Diazaphosphinin **11**, das durch Umsetzung von 2-*tert*-Butyl-1-chlor-3-phenylphosphiren mit Lithio-*tert*-butyldiazomethan erhalten wurde, sind bislang nur das 1,2,4 λ^5 -Diazadihydroporphinin **12**^[5] und einige 1,2,4 λ^5 -Diazaphosphinine vom Typ **13**^[16] beschrieben wor-

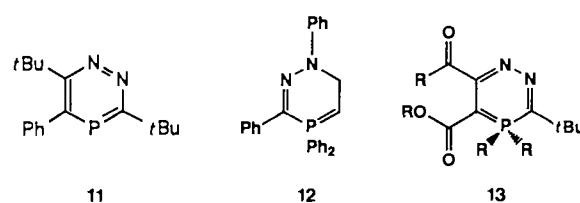


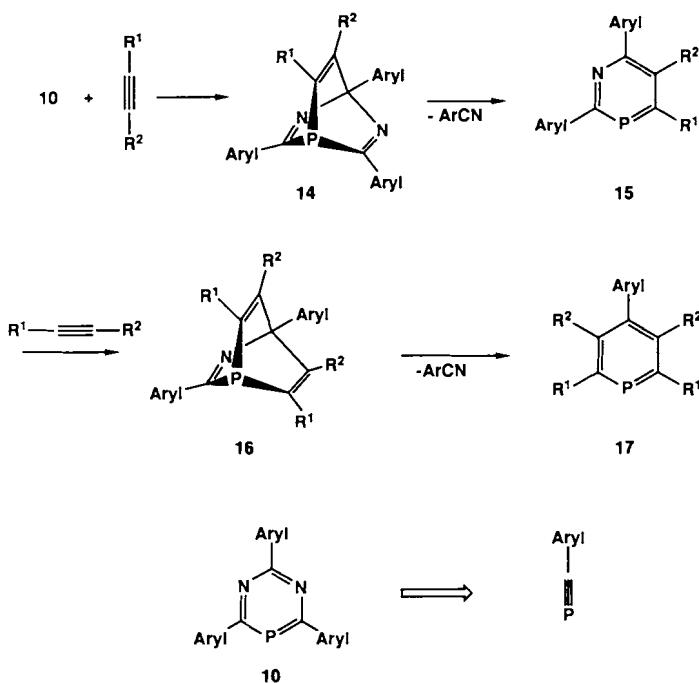
Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Daten von **10**.

10a: Ausb. 6%; $\text{Fp} = 146\text{--}147.5^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 326 (M^\oplus , 10%), 223 ($[\text{Ar}-\text{PhCN}]^\oplus$, 1.3), 120 ($[\text{PhC}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100%); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.3$ (zum Vergleich: 1,3 λ^3 -Azaphosphinin 2 $\text{Aryl} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\delta = 163.0$); 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinin: $\delta = 172.0$); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 294$ (20600) [zum Vergleich: 1,3 λ^3 -Azaphosphinin 2 , $\text{Aryl} = \text{C}_6\text{H}_5$ (<i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 289$ (28000), 344 (sh, 4900)]; 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinin (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 278$ (41000), 314 (12600); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.3$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 69.3$ Hz, C-4,6), 161.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 23.2$ Hz, C-2) [zum Vergleich: 1,3 λ^3 -Azaphosphinin 2 , $\text{Aryl} = \text{C}_6\text{H}_5$]; $\delta = 191.5$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 69.3$ Hz, C-2), 180.5 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 52.6$ Hz, C-4), 119.8 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 10.1$ Hz, C-5), 157.1 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 18.3$ Hz, C-6); 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinin[14]: $\delta = 172.9$ (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 51.7$ Hz, C-2), 132.4 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 12.2$ Hz, C-3), 145.2 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz, C-4)]
10b: Ausb. 5.1%; $\text{Fp} = 184\text{--}185^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 368 (M^\oplus , 15%), 134 ($[\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 135$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 298$ (27400)
10c: Ausb. 5.3%; $\text{Fp} = 194\text{--}195^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 428 (M^\oplus , 65%), 154 ($[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 140.2$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 290$ (30000)
10d: Ausb. 5.6%; $\text{Fp} = 166\text{--}167^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 360 (M^\oplus , 20%), 154 ($[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 80), 120 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100); 103 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}]^\oplus$, 3); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.7$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 295$ (31700)
10e: Ausb. 5.8%; $\text{Fp} = 180\text{--}183^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 394 (M^\oplus , 10%), 154 ($[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 65), 120 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.8$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 294$ (29500)
10f: Ausb. 6.0%; $\text{Fp} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 408 (M^\oplus , 32%), 388 (67), 368 (23), 154 ($[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 27), 134 ($[\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 65), 119 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.1$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 304$ (29000); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.2$ (77.4 Hz, C-4), 199.0 (77.3 Hz, C-6), 161.9 (20.9 Hz, C-2).
10g: Ausb. 6.6%; $\text{Fp} = 185\text{--}186^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$); MS (70 eV): m/z 388 (M^\oplus , 20%), 154 ($[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 100), 134 ($[\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 64), 119 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}]^\oplus$, 9); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 136.1$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 296$ (35000); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.4$ (69.2 Hz, C-4), 199.2 (68.9 Hz, C-6), 160.8 (21.2 Hz, C-2)

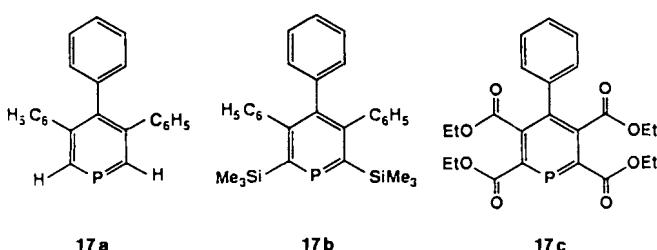
[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. C. Dörge
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg

den. Die Synthese der $1,3,5\lambda^3$ -Diazaphosphinine **10** bietet somit den ersten allgemeinen Zugang zu λ^3 -Phosphininen mit zwei Stickstoffatomen im Ring.

Erste Untersuchungen zur Chemie der $1,3,5\lambda^3$ -Diazaphosphinine **10** zeigen deutlich Ähnlichkeiten zum Reaktionsverhalten der $1,3\lambda^3$ -Azaphosphinine **8**. Im Gegensatz zu den λ^3 -Phosphininen, die nur mit hochreaktiven Alkin-Dienophilen ($\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$, $\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$) bei 100°C (Bombenrohr) die Heterobarrelene bilden^[17], reagieren die Diazaphosphinine **10** mit den bislang untersuchten Alkin-Dienophilen in siedendem Toluol in einer Domino-Reaktion über die Heterobarrelene **14**, die $1,3\lambda^3$ -Azaphosphinine **15**



und die Heterobarrelene **16** zu den tri- und pentasubstituierten λ^3 -Phosphininen **17**. Ausgehend von **10** sind in **17** nur die Fragmente Phosphor und Aryl-C⁶ aus dem ursprünglichen Diazaphosphinin erhalten geblieben, die Diazaphosphinine **10** können also formal als Synthesebausteine für $\text{P}\equiv\text{C}-\text{Aryl}$ betrachtet werden.



Auf diesem Weg wurden bislang durch die Umsetzung von **10a** mit Phenylacetylen, 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen und Acetylendicarbonsäurediethylester die pentasubstituierten λ^3 -Phosphinine **17a**–**17c** dargestellt.

Eingegangen am 2. August 1990 [Z 4108]

[1] G. Märkl, D. Matthes, *Angew. Chem.* **84** (1972) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 1019.

[2] C. Bourdieu, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4673.

[3] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1093.

- [4] G. Märkl, C. Dörge, Th. Riedl, F.-G. Klärner, C. Ludwig, *Tetrahedron Lett.* **32** (1990) 4589; siehe auch G. Märkl, S. Dietl, *ibid.* **29** (1988) 539.
- [5] M. Regitz, Kaiserslautern, persönliche Mitteilung.
- [6] a) R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **98** (1965) 334, 3892; b) R. R. Schmidt, D. Schwille, U. Sommer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **723**, (1969) 111.
- [7] G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2484.
- [8] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 458.
- [9] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4419.
- [10] G. Märkl, S. Pflaum, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4415; *ibid.* **28** (1987) 1511.
- [11] G. Märkl, *Angew. Chem.* **78** (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 846.
- [12] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 944.
- [13] G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 535.
- [14] T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth, H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3179.
- [15] G. Märkl, *Angew. Chem.* **77** (1965) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 1023 und dort besonders S. 1124.
- [16] T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 314.
- [17] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* **80** (1969) 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 733.

Carbonylmakomplexe von Sapphyrinen**

Von Anthony K. Burrell, Jonathan L. Sessler*, Michael J. Cyr, Ellen McGhee und James A. Ibers*

Sapphyrin ist ein aufgeweitetes Porphyrin mit fünf Pyrrolringen; es enthält 22π -Elektronen, und der Radius des Kreises von fünf N-Atomen beträgt etwa 2.7 \AA ^[11]. Man kann demnach von Sapphyrin eine reichhaltige Komplexchemie erwarten, die sich von der der kleineren Porphyrine mit vier Pyrrolringen unterscheiden sollte. Dennoch wurde bisher nur über wenige Metallkomplexe berichtet^[1a]; dabei handelte es sich vor allem um Komplexe von 3d-Metallen, die nur UV/VIS- und massenspektroskopisch charakterisiert wurden. Daß nur wenige Metallkomplexe des Sapphyrins bekannt sind, lag wahrscheinlich an der Schwierigkeit seiner Synthese. Vor kurzem berichteten wir über eine effiziente Methode zur Herstellung von Sapphyrin^[2], die es uns nun ermöglicht, die Komplexchemie dieser Verbindung zu studieren. Wir nahmen an, daß die 4d- und 5d-Metallkomplexe am besten für erste Untersuchungen geeignet wären, insbesondere Metallcarbonyle, da diese sich schon in der Chemie der Porphyrine bewährt haben^[3].

$[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ und $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$ reagieren zwar mit den freien Sapphyrin-Basen H_3sap ^[4] **1**, allerdings nicht zu planaren Komplexen (Schema 1).

Bei Zugabe von 0.5 Äquivalenten $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ oder einem Äquivalent $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$ zu einer Lösung von **1** und einer kleinen Menge NEt_3 ^[5] in CH_2Cl_2 erhält man $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{sap})]$ **2** bzw. $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{sap})]$ **3b**^[6]. Während der Isolierung und Reinigung werden **2** und **3b** protoniert, wobei die kationischen Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{H}_3\text{sap})]^+$ **4**

[*] Prof. J. L. Sessler, Dr. A. K. Burrell, M. J. Cyr
Department of Chemistry, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. J. A. Ibers, E. McGhee
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, IL 60208 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Texas Advanced Research Program (J. L. S., Förder-Nr.: 1581) und vom NIH (J. A. I., Förder-Nr.: HL 13157) gefördert. J. L. S. dankt der National Science Foundation für den Presidential Young Investigator Award (1986), der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1989–1991) und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für einen Teacher-Scholar Award (1988–1992). J. L. S., A. K. B. und M. J. C. danken Prof. E. Vogel, Köln, für das Bipyrrrol zur Herstellung von Sapphyrin **1a**.