

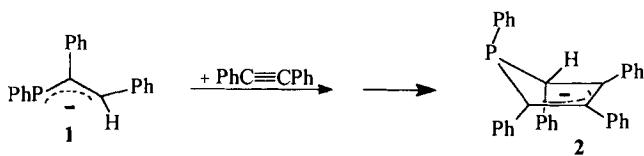
Diastereoselektive Reaktion eines 1-Phosphaallyl-Anions mit einem Alkin – Struktur eines isolierten Dihydrophospholyl-Anions und stereospezifische Protonierung zum 2,3-Dihydrophosphol**

Edgar Niecke*, Martin Nieger und Peter Wenderoth
Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Für 2-Aza- und 1,2-Diazaallyl-„Anionen“ sind polare Cycloadditionsreaktionen gut dokumentiert und haben sich als erfolgreich für den Aufbau von Heterocyclen erwiesen^[1]. Insbesondere wird diese Reaktionssequenz zur Synthese von 3,4-Dihydro-2H-pyrrolen, Pyrrolidinen und Pyridinderivaten genutzt^[2]. Entsprechende Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Anionen sind demgegenüber rar und beschränken sich auf Verbindungen, deren Substituenten in 2-Position die negative Ladung zu stabilisieren vermögen^[1, 3].

Im Rahmen von Arbeiten über Phosphaallyl-Anionen^[4] berichteten wir kürzlich über eine überraschend einfache Synthese des Phosphindolyl-Systems^[5]. Durch Ausweitung der Untersuchungen am 1-Phosphaallylsystem auf Cycloadditionsreaktionen gelang uns nun der Zugang und die strukturelle Charakterisierung eines heterocyclischen Systems mit einem unkomplizierten Allyl-Anion als zentralem Baustein. Die Existenz getrennter Ionenpaare für Allylanion-Systeme ist unseres Wissen bislang lediglich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen worden^[6].

Die äquimolare Umsetzung des 1-Phosphaallyl-Anions **1** mit Tolan verläuft unter Farbwechsel von violett nach tiefrot zu einem Anion **2**, das als $2 \cdot \text{Li}(\text{dme})_3$ in Form extrem lufempfindlicher Kristalle isoliert werden konnte^[7].



Das Lithiumsalz des Dihydrophospholids **2** kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ^[8]. Das Lithium ist oktaedrisch von drei Solvensmolekülen (DME) koordiniert. Die kürzesten Abstände zum Anion liegen im Bereich von van-der-Waals-Kontakten und belegen damit das Vorliegen getrennter Ionen im Kristall. Das Anion hat in dem für die Strukturanalyse ausgewählten Einkristall die absolute Konfiguration P1:S, C4:S. Das fünfgliedrige Ringgerüst liegt in einer leicht verdrillten envelope-Konformation vor mit dem Phosphoratom an der Spitze (Abb. 1). Drei der fünf Phenylsubstituenten (an C1–C3) sind propellerartig um das Ringgerüst angeordnet. Die Phenylgruppe am Phosphoratom nimmt eine „flag pole“-Position ein und ist bezüglich des Substituenten an C4 trans-orientiert. Die allylische Teilstruktur C1–C3 ergibt sich aus den kurzen Abständen (C1–C2 141.2(8); C2–C3 139.5(8) pm), die, wie auch der innercyclische Winkel an C2 (117.0(5) $^\circ$), im Bereich typi-

scher Werte für Allyllithium-Komplexe liegen^[11]. Die von diesen Atomen ausgehenden Bindungen zu den ipso-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen (C5, C11 und C17) entsprechen Einfachbindungslängen (146–148 pm) zwischen sp²-hybridisierten Kohlenstoffzentren. Erwartungsgemäß länger sind die Abstände von C4 zu C3 und zu C23 (154–155 pm). Die Bindungslängen P1–C4 und P1–C29 (187.1(6) bzw. 184.7(6) pm) entsprechen Erwartungswerten für diese Elementkombination, hingegen ist die P1–C1-Bindung signifikant verkürzt (177.4(6) pm). Dies spricht für eine Stabilisierung der negativen Ladung unter Beteiligung des Phosphoratoms^[12].

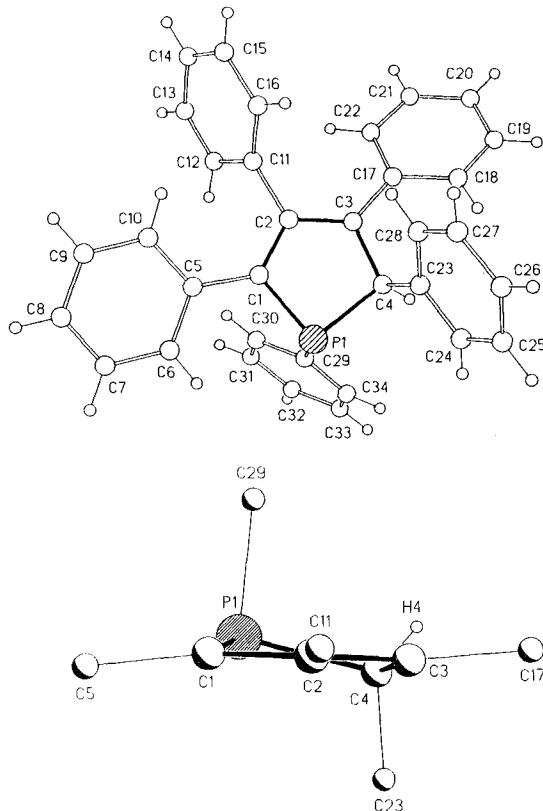


Abb. 1. Struktur des Anions von $2 \cdot \text{Li}(\text{dme})_3$ im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1–C1 177.4(6), P1–C29 184.7(6), P1–C4 187.1(6), C1–C2 141.2(8), C2–C3 139.5(8), C3–C4 154.2(8), C1–P1–C29 102.0(3), C1–P1–C4 92.0(3), C4–P1–C29 99.2(3), C2–C1–C5 130.5(6), C2–C1–P1 110.4(5), C5–C1–P1 119.0(5), C3–C2–C1 117.0(5), C3–C2–C11 120.5(6), C1–C2–C11 122.4(6), C2–C3–C17 130.2(6), C2–C3–C4 111.9(6), C17–C3–C4 117.8(5).

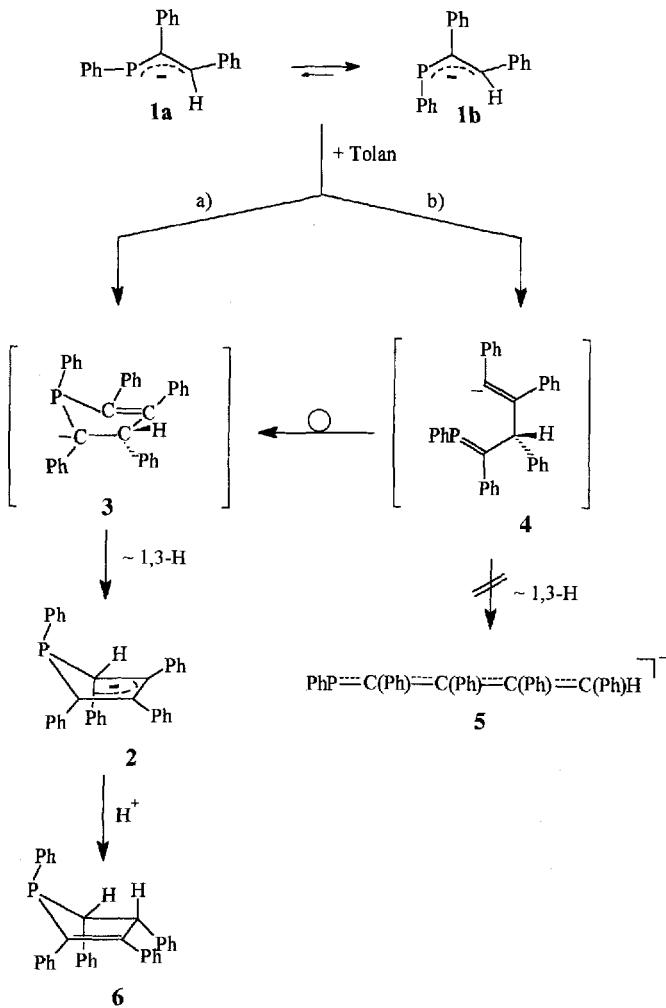
Eine Verfolgung der Reaktion **1** → **2** durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich $-60 < T < 25^\circ\text{C}$ liefert keinen Hinweis für die Bildung einer Zwischenstufe. Die ausschließliche Bildung eines Produkts (^{31}P -NMR: $\delta = 36.8$) deutet auf einen Reaktionsablauf hin^[13], bei dem sich im Anschluß an die Cycloaddition das Anion **3** mit lokalisierter Doppelbindung unter *suprafacialer* [1,3]-H-Verschiebung zum allylischen System **2** stabilisiert. Untersuchungen zum Mechanismus der Cycloaddition von Allyl-Anionen an (*E*)-Stilben^[13b] lassen vermuten, daß auch bei **1** das thermodynamisch ungünstigere (*Z,Z*)-Isomer^[4] **1a** an der Reaktion teilnimmt. Im Falle einer mehrstufigen Reaktion^[14] muß davon ausgegangen werden, daß das im Primärschritt gebildete acyclische „Anion“ **4** schnell cyclisiert und dadurch die Bildung eines 1-Phosphapentadienyl-Anions **5** unterbindet^[15].

* Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Nieger, Dipl.-Chem. P. Wenderoth

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Unabhängig vom Verlauf der Reaktion nach Weg (a) oder (b) impliziert die Bildung von nur einem Produkt den hoch stereoselektiven Verlauf der Reaktion, wobei das Auftreten von Enantiomerenpaaren zu erwarten ist. Das Vorliegen eines racemischen Gemisches wird gestützt durch die Protonierung von **2** zu dem entsprechenden 2,3-Dihydrophosphol **6**^[16], die streng regio- und stereospezifisch unter Bildung eines Produktes verläuft, in welchem beide Enantiomere zu gleichen Anteilen vorliegen^[17].



Zusammensetzung und Konstitution von **6** folgen aus dem hochauflösten Massenspektrum (Molpeak) und den Ergebnissen multinukleärer NMR-Messungen. Die Doppelbindung in 4-Stellung wird durch zwei Resonanzen im olefinischen Bereich belegt ($\delta = 142.2$, $J_{CP} = 8.8$ und 147.4 , 13.7 Hz), deren chemische Verschiebungen, wie auch die Größe der Kopplungen zum Phosphorkern, bekannten Werten für 2,3-Dihydrophosphole entsprechen^[18]. Die Geometrie der beiden Ringwasserstoffatome kann aus den ^1H -NMR-Daten ($\delta = 4.9$, $J_{HP} = 6.9$ Hz und 4.5 , 8.3 Hz; $J_{HH} = 8.3$ Hz) nicht zweifelsfrei abgeleitet werden, jedoch sollte bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion die Protonierung zu einer *cis*-Anordnung der Wasserstoffatome führen.

Untersuchungen zur dipolaren Cycloaddition von 1-Phosphaallyl-Anionen mit heteropolaren Mehrfachbindungssystemen sind im Gange.

Ein gegangen am 30. April,
veränderte Fassung am 15. Juni 1994 [Z 6885]

- [1] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 235–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 212–247; T. Kauffmann, *ibid.* **1974**, *86*, 715–750 bzw. **1974**, *13*, 627–662.
- [2] A. Dehncl, J. M. Kanabus-Kaminska, G. Lavielle, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 310–318; T. Konakahara, N. Sugama, K. Sato, *Heterocycles* **1992**, *33*, 157–160.
- [3] G. Boche, P. Martens, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 768–769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 724–725.
- [4] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989–6990.
- [5] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 362–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 353–354.
- [6] D. H. O'Brien, C. R. Russel, A. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7427–7429. Strukturen von Allyl-Anionen als Kontaktionenpaare sind bekannt: H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1095–1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1042–1044; G. Boche, G. Fraenckel, J. Gabral, K. Harms, N. J. R. van Eikema Hommes, J. Lohrenz, M. Marsch, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1562–1565.
- [7] **2** · Li(dme)₃: 1.6 mmol des Lithiumsalzes von **1** in 5 mL DME werden bei RT mit 1.6 mmol Tolan, gelöst in 7 mL DME, versetzt und 2 h bei 25 °C gerührt. Kristallisation bei 4 °C liefert **2** · Li(dme)₃ als rote orthorhomatische Kristalle in 53% Ausbeute. – ^{31}P -NMR (DME, extern H_3PO_4): $\delta = 36.8$ – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DME, extern TMS; Ring- und *ipso*-C-Atome: $\delta = 153.1$ (d, $J_{PC} = 11.8$ Hz), 153.0 (d, $J_{PC} = 8.0$), 150.0 (d, $J_{PC} = 12.1$ Hz), 146.7 (d, $J_{PC} = 4.2$ Hz), 144.3, 144.1 (d, $J_{PC} = 17.6$ Hz), 71.2 (d, $J_{PC} = 3.0$ Hz, CH), 68.4 (d, $J_{PC} = 14.9$ Hz). Die Doublettenstruktur einer weiteren Resonanz (δ ca. 61) wird durch eines der DME-Signale überlagert.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **2** · Li(dme)₃[($\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{P}$)⁻ [Li($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$)₃]⁺]: rote Kristalle, Kristalldimensionen $0.20 \times 0.25 \times 0.40$ mm³; $M = 742.8$; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 11.587(1)$, $b = 16.981(4)$, $c = 22.089(4)$ Å, $V = 4.346(1)$ nm³, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.91$ mm⁻¹, $T = 208$ K, $F(000) = 1592$. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 9604 Intensitäten bis $2\theta_{\max} = 120^\circ$ gemessen, von denen 5985 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf F^2 anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (Programm: SHELXL-93 [9]). Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.202, mit einem konventionellen $R(F) = 0.072$ für 488 Parameter und 255 Restraints. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die absolute Struktur wurde durch x -Verfeinerung [10] bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58316 angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [10] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [11] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dichtrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 104–105; vgl. ebenfalls: T. Clark, E. Jemmis, P. von R. Schleyer, S. Binkley, J. Pople, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 1–6.
- [12] Das Lithiumsalz eines Phosphinomethanids, $\text{Me}_2\text{PC}(\text{H})\text{SiMe}_3$ · Li(pmpta), zeigt ebenfalls einen vergleichbar kurzen P/C-Abstand von 177.6 pm: H. K. Karsch, K. Zeilner, P. Mikulcik, J. Lachmann, G. Müller, *Organometallics* **1990**, *9*, 190–194.
- [13] Vgl. hierzu: a) T. Kauffmann, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 262–263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 291–292; b) W. T. Ford, G. F. Luteri, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5330–5333.
- [14] W. Bannwarth, R. Eidenbach, T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 476–477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 468–469.
- [15] Ein derartiger Reaktionsverlauf wird für die Umsetzung des silylierten 1,2-Diphosphaphaallyl-Anions [$\text{Me}_3\text{SiPPC}(\text{SiMe}_3)_2$]⁻ mit einem Phosphaalkin beobachtet; G. Becker, persönliche Mitteilung.
- [16] Eine Lösung von 1.6 mmol **2** in 5 mL DME wird bei RT mit einer äquimolaren Menge Phenylacetylen versetzt. Unter Rühen beginnt **6** nach 5 h auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz über Nacht stehen gelassen und das weiße Produkt nachfolgend über eine Umlaufkristallisation abgefiltert. Mehrmaliges Waschen mit DME und anschließendes Trocknen im Hochvakuum liefert 619 mg (83%) **6**. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , ext. H_3PO_4): $\delta = 27.3$ (pseudo-q, $J_{PH} = 7.6$ Hz). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , extern TMS, Ring- und *ipso*-C-Atome): $\delta = 147.4$ (d, $J_{PH} = 13.7$ Hz), 142.2 (d, $J_{PC} = 8.8$ Hz, 138.9, 131.7 (d, $J_{PC} = 14.5$ Hz), 138.2 (d, $J_{PC} = 0.9$ Hz), 137.9 (d, $J_{PC} = 24.4$ Hz), 137.8 (d, $J_{PC} = 13.8$ Hz), 64.2 (d, $J_{PC} = 5.0$ Hz, CH), 58.3 (d, $J_{PC} = 7.2$ Hz, CH). – ^1H -NMR (CDCl_3 , intern TMS; Ringprotonen): $\delta = 4.9$ (dd, $J_{PH} = 6.9$ Hz, $J_{HH} = 8.3$ Hz), 4.5 (dd, $J_{PH} = 8.3$ Hz, $J_{HH} = 8.3$ Hz); – MS (charakteristische Fragmente): 466 (70%) [M^+], 389 (8%) [$M^+ - \text{Ph}$], 288 (12%) [$M^+ - \text{Ph}_2\text{C}_2$], 178 (94%) [Ph_2C_2^+], 91 (59%) [C_7H_7^+], 77 (80%) [Ph^+], 51 (57%) [C_4H_3^+].
- [17] Das Enantiomerenverhältnis von **6** wurde in (+)-(*R*)-1-Phenylethylamin als Lösungsmittel zu 1:1 bestimmt (^{31}P -NMR: $\delta = 25.8$, 25.9). Drehwert: $\alpha = 1.5$ (10°).
- [18] L. D. Quin, S. G. Borleske, R. C. Stocks, *Org. Magn. Reson.* **1973**, *5*, 161–162.