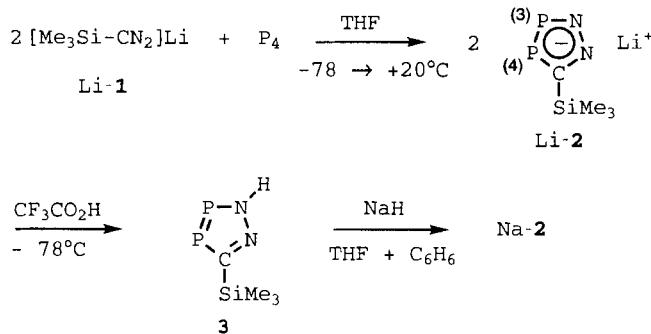


Umsetzung von weißem Phosphor mit Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid zu einem 1,2,3,4-Diazadiphosphol: ein direkter Zugang zu einem neuen, aromatischen Ringsystem

Claude Charrier, Nicole Maigrot, Louis Ricard, Pascal le Floch und François Mathey*

Alle denkbaren Polyphosphacyclopentadienid-Ionen $[R_nC_nP_{5-n}]^-$ sind beschrieben worden^[1], und alle außer einem können rein und im Multigramm-Maßstab hergestellt werden. Die einzige Ausnahme sind Tetraphosphacyclopentadienide $[RCP_4]^-$, deren Stammion von Baudler et al. als ein in geringer Menge anfallendes Nebenprodukt der Reaktion von weißem Phosphor mit Natrium in Diglyme identifiziert wurde^[2]. Wir folgerten, daß die Reaktion eines Syntheseäquivalents eines $[RC]^-$ -Fragments mit P_4 einen einfachen Zugang zum $[RCP_4]^-$ -Ion eröffnen könnte. Triebkraft der Reaktion sollte die bei der Bildung des aromatischen fünfgliedrigen Ringsystems freiwerdende Resonanzenergie sein^[3]. Daher entschieden wir uns, die Reaktion von Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid mit P_4 zu untersuchen. Wie erwartet, verlief die Reaktion glatt; als einziges Produkt erhielten wir jedoch das unbekannte 1,2,3,4-Diazadiphospholid-Ion **2**, das formal als Ergebnis einer [3 + 2]-Cycloaddition von $[P \equiv P]$ und dem Diazomethyl-Anion **1** angesehen werden kann (Schema 1).



Schema 1.

Das Lithiumsalz von **2** zeigt ein charakteristisches ^{31}P -NMR-Spektrum (81.01 MHz, $C_6D_6 + [D_8]THF$, 25 °C, 85proz. H_3PO_4): $\delta = +352.5$ (d, $^1J(P,P) = 457$ Hz; P3), +231 (d, P4), und anhand des Negativionen-Massenspektrums konnte die Formel für **2** bestätigt werden: m/z (%) 175 (100) [M^-]. Die Protonierung von **2** mit Trifluoressigsäure bei niedriger Temperatur ergab glatt das stabile 2H-1,2,3,4-Diazadiphosphol **3**, das durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden kann. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)^[4] zeigt, daß der Ring planar ist, und daß das Proton sich an dem Stickstoff-Atom befindet, das der $P=P$ -Einheit benachbart ist. Die Doppelbindungen sind gut lokalisiert: Die Längen der $P=P$ - und der $C=N$ -Bindungen betragen 2.07 bzw. 1.32 Å, und diese Längen stimmen mit denen von entsprechenden Bindungen einer Reihe von Heterophospholen gut überein^[5]. Die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit sind durch eine N-H-N-Wasserstoffbrückenbindung verbunden, und ihre beiden Ebenen stehen

fast senkrecht aufeinander ($87.92 \pm 0.07^\circ$). Die NMR-Parameter von **2** und **3** ähneln sich überraschenderweise: **2**: $\delta(^{13}C) = 185.2$ (dd, $^1J(C,P) = 107$ Hz, $^2J(C,P) = 10$ Hz, C5); **3** (C_6D_6): $\delta(^{13}C) = 184.45$ (d, $^1J(C,P) = 105$ Hz, C5); $\delta(^{31}P) + 345.8$ (d, $^1J(P,P) = 489$ Hz; P3); + 245 (d, P4).

Diese Ähnlichkeit legt die Existenz eines Gleichgewichts der Art **3** \rightleftharpoons **2** + H^+ nahe. In C_6D_6 erscheint das Signal des Protons von **3** tatsächlich bei $\delta = 11.4$, was einen schwach sauren Charakter von **3** vermuten läßt. Folglich kann **3** leicht durch die schwache Base Natriumhydrid deprotoniert werden, wobei das Natriumsalz von **2** in reiner Form entsteht (siehe Schema 1).

Nach den Entdeckungen der Pentaphosphaferrrocene durch Scherer et al.^[6] und des Pentaphospholid-Ions durch Baudler et al.^[2] unterstreicht diese Arbeit, daß weißer Phosphor ein bemerkenswertes Edukt für die Synthese neuer aromatischer Polyphosphorverbindungen sein kann. Momentan untersuchen wir die Reaktivität von **2**.

Experimentelles

Weißer Phosphor (2.17 g, 175×10^{-4} mol) wurde in 80 mL wasserfreiem THF bei 35 °C gelöst. Die Lösung wurde dann auf -78 °C gekühlt und eine Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid-Lösung (52×10^{-3} mol) tropfenweise hinzugefügt, welche durch Reaktion von 1.6 N nBuLi in Hexan mit Me_3SiCHN_2 in Et_2O bei -78 °C erhalten worden war. Nach 1 h bei -78 °C wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das ^{31}P -Resonanzsignal war im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nicht mehr zu detektieren, und nur das dem Li-Salz von **2** zuzuordnende AX-System war sichtbar. Anschließend wurde mit Trifluoressigsäure (35×10^{-3} mol) bei -78 °C protoniert. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur zur Trockene eingeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Benzol (40:60) als Elutionsmittel chromatographiert. Zuerst wurden Spuren weißen Phosphors und dann wurde **3** eluiert: Ausbeute 1.48 g (24%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 87 °C (Benzol). 1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.66$ (s, 9 H, Me_3Si), 11.4 (s breit, 1 H, NH); ^{13}C -NMR (50.32 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.2$ (d, $^3J(C,P) = 2.8$ Hz, Me), 184.5 (d, $^1J(C,P) = 105$ Hz, P-C-N); MS (CI, 70 eV): m/z (%) 176 (7) [M^-], 161 (13) [$M^- - Me$], 149 (15), 73 (100) [Me_3Si^+].

Die Deprotonierung von **3** wurde in Benzol-THF bei -30 °C mit einem Äquivalent NaH durchgeführt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das reine Natriumsalz von **2** erhalten. 1H -NMR (200.13 MHz, $C_6D_6 + [D_8]THF$, 25 °C, TMS): $\delta = 0.45$ (s, Me); ^{13}C -NMR (50.32 MHz, $C_6D_6 + [D_8]THF$, 25 °C, TMS): $\delta = 1.4$ (s, Me), 185.2 (dd, $^1J(C,P) = 107$ Hz, $^2J(C,P) = 10$ Hz, P-C-N); MS (NCI, 70 eV): m/z (%) 175 (100) [M^-], 160 (35) [$M^- - Me$].

Eingegangen am 29. April 1996 [Z 9073]

Stichworte: Aromatizität · Heterocyclen · Lithiumverbindungen · Phosphorverbindungen

[1] Aktuelle Übersichtsartikel: F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 1; F. Mathey in *Stereoselective Reactions of Metal-activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, J. Sundermeyer), Vieweg, Braunschweig, **1995**, S. 173–181.

[2] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87.

[3] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694.

[4] Röntgenstrukturanalyse von **3**: Kristalle aus $C_6H_{10}N_2P_2Si \cdot 0.25C_6H_6$ wurden aus einer kalten Lösung der Verbindung in Benzol erhalten. Die Daten wurden bei -150 ± 0.5 °C auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer unter Benutzung Graphit-monochromatisierter $Cu_K\alpha$ -Strahlung gesammelt ($\lambda = 1.54184$ Å). Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe des Enraf-Nonius-MOLEN-Pakets gelöst und verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe

[*] Prof. Dr. F. Mathey, N. Maigrot, Dr. C. Charrier, Dr. L. Ricard, Dr. P. le Floch
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“ URA 1499 CNRS
DCPH, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 39 39 90

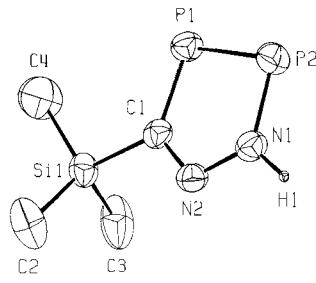


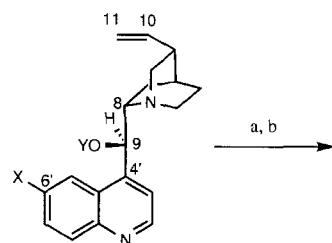
Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (Benzolsolvat; Methylwasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halbwegelassen). Wichtige Bindungsängen [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.0706(6), P1-C1 1.768(2), P2-N1 1.670(1), N1-N2 1.357(2), N1-H1 0.89(2), N2-C1 1.320(2), C1-Si1 1.896(2), P2-P1-C1 92.10(5), P1-P2-N1 93.53(5), P2-N1-N2 121.7(1), P2-N1-H1 119(1), N2-N1-H1 118(1), N1-N2-C1 113.6(1), P1-C1-N2 119.1(1), P1-C1-Si1 123.39(9), N2-C1-Si1 117.5(1).

$C2/c$ (Nr. 15), $a = 20.723(2)$, $b = 9.967(1)$, $c = 20.626(2)$ Å, $\beta = 91.50(1)^\circ$; $V = 4258.8(1.3)$ Å 3 ; $Z = 16$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.221$ g cm $^{-3}$; $\mu = 44.3$ cm $^{-1}$; $F(000) = 1640$. Insgesamt wurden 3479 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 120.0^\circ$ gesammelt; davon wurden 668 als nicht beobachtet ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$) eingestuft. 2811 Reflexe wurden für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet. Direkte Methoden ergaben eine Lösung für alle Atome. Die NH-Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Methyl- und Benzolwasserstoffatome wurden als auf ihren Bindungspartnern reitend in die letzten Iterationszyklen der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingeschlossen, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Ein Nicht-Poisson-Gewichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.08 wurde benutzt. Die abschließenden Übereinstimmungsfaktoren betragen $R = 0.039$, $R_w = 0.081$, G.O.F. = 1.81. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-74“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tccched@chemcrys.cam.ac.uk).

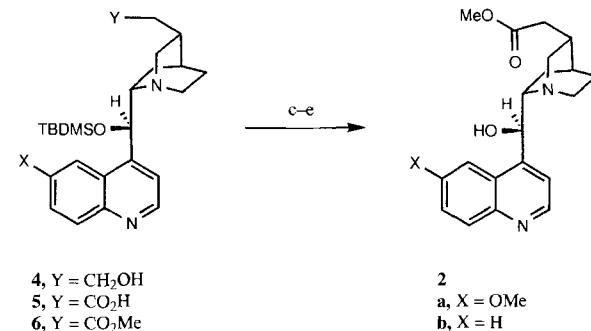
- [5] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 258–286.
 [6] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
 [7] Abbildung 1 wurde mit ORTEP-III (Oak Ridge Thermal E1-lipsoi Plot Program) von Carroll K. Johnson und Michael N. Burnett, Oak Ridge National Laboratory, erstellt.

supramolekularen Verbindungen oder von Makrocyclen genutzt. Erwähnenswerte Ausnahmen sind seine Verwendung zur Racematspaltung (Chinin bildet einen Einschlußkomplex mit Binaphtholen)^[6] und ein auf Chinin basierender Makrocyclus, der von Corey und Noe^[7] als konformativ stark eingeschränkter Ligand für die Sharpless-Dihydroxylierung hergestellt wurde.

Chinin ist wegen seiner Größe, seiner konkaven Form und seiner Funktionalität für die Synthese von Makrocyclen sehr interessant. Für die thermodynamisch kontrollierte Cyclisierung durch Umesterung^[3] sind eine Hydroxygruppe an einem Ende des Moleküls und eine Estergruppe am anderen erforderlich. Beim Chinin ist an der 9-Position bereits eine endständige Hydroxygruppe vorhanden, eine Estergruppe muß hingegen erst noch eingeführt werden. Dies wurde durch Modifizierung der Vinylgruppe unter Bildung des Methylesters **2a** in fünf Stufen erreicht (Schema 1)^[8]: Ausgehend vom Naturstoff **1a**



1, Y = H
3, Y = TBDMs



4, Y = CH₂OH
5, Y = CO₂H
6, Y = CO₂Me
2
 a, X = OMe
 b, X = H

Schema 1. a) TBDMSCl, Et₃N, DMAP, DMF, Raumtemperatur; b) 1. 5 Äquiv. BH₃·THF, Diglyme, 0°C; 2. Me₃NO, 100°C; c) Jones-Reagens, Aceton, Raumtemperatur; d) MeOH, HCl_{konz.}, Raumtemperatur; e) TBAF, THF, Raumtemperatur.

wurde die Hydroxygruppe an C9 mit *tert*-Butyldimethylsilyl-(TBDMs)-Chlorid in Gegenwart von Et₃N und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) geschützt, wobei **3a** in 99% Ausbeute anfiel. Hydroborierung der Vinylgruppe mit BH₃·THF in Diglyme und anschließende Oxidation mit Me₃NO·2H₂O^[9] lieferten den terminalen Alkohol **4a** in 87% Ausbeute^[10]. Dieser wurde mit dem Jones-Reagens zur Säure **5a** in 62% Ausbeute oxidiert, die mit MeOH/HCl_{konz.} zu **6a** in 97% Ausbeute verestert wurde. Die TBDMs-Gruppe wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF unter Bildung von **2a** in 66% Ausbeute abgespalten, das damit ausgehend vom Naturstoff in einer Gesamtausbeute von 34% erhalten wurde. Das Cinchonidin-Monomer **2b** wurde analog aus natürlichem Cinchonidin **1b** hergestellt.

Thermodynamisch kontrollierte Cyclisierungen von **2a** wurden nach einer kürzlich veröffentlichten Vorschrift^[3] durchgeführt (Schema 2): Der Katalysator (5% KOMe/[18]Krone-6)

Strukturgerichtete Synthese unter thermodynamischer Kontrolle: makrocyclische Trimere aus China-Alkaloiden**

Stuart J. Rowan, Paul A. Brady und
 Jeremy K. M. Sanders*

Kovalente organische Verbindungen werden traditionell durch kinetisch kontrollierte, irreversible Reaktionen hergestellt, während beim Aufbau nichtkovalenter supramolekularer Assoziate im allgemeinen thermodynamisch kontrollierte, reversible Wechselwirkungen genutzt werden^[1, 2]. Bei irreversiblen Reaktionen ist eine Korrektur nicht möglich, da „falsch“ gebildete Bindungen nicht wieder gelöst werden können, während es supramolekularen Assoziaten gewöhnlich an der durch kovalente Bindungen vermittelten Robustheit fehlt. Wir haben uns deshalb der Untersuchung der Chemie und des Synthesepotentials von Verbindungen mit kovalenten Bindungen zugewendet, die reversibel gebildet werden^[3], und berichten hier über die außergewöhnlich effiziente, thermodynamisch kontrollierte Synthese von makrocyclischen Trimeren aus neuartigen supramolekularen Bausteinen, die sich von den China-Alkaloiden Chinin **1a** und Cinchonidin **1b** ableiten.

China-Alkaloiden galt in jüngster Zeit im Hinblick auf asymmetrische Synthesen große Aufmerksamkeit^[4]. Beispielsweise sind Chinin und dessen Derivate vielfach in der Sharpless-Dihydroxylierung eingesetzt worden^[5]. Trotz dieses großen Interesses wurde dieser Baustein aber nur wenig zur Synthese von

[*] Prof. Dr. J. K. M. Sanders, Dr. S. J. Rowan, P. A. Brady

Cambridge Centre for Molecular Recognition

University Chemical Laboratory

Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)

Telefax: Int. +1223/336-017

E-mail: jkms@cam.ac.uk

[**] Wir danken dem Engineering and Physical Science Research Council, Merck Sharp and Dohme sowie Rhône-Poulenc-Rorer für die finanzielle Unterstützung und dem EPSRC-Massenspektrometrie-Service, Swansea (Großbritannien), für die Aufnahme von Massenspektren.