

Die *cis*-Stereoselektivität deutet darauf hin, dass es sich um eine synchrone oder polare Addition handelt. Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass Monophosphabenzole mit lithium- wie auch magnesiumorganischen Verbindungen unter nucleophiler Addition reagieren. Nach Hydrolyse oder Reaktion mit Elektrophilen erhält man 1,2-Dihydro- oder 1,4-Dihydrophosphinine.^[11,12]

Die Strukturen der neuartigen Organomagnesiumverbindungen wurden durch Interpretation der NMR-Spektren ermittelt und durch eine Kristallstrukturanalyse von **3d** bestätigt. Die Strukturen von **3a** und **3b** wurden durch Vergleich mit den NMR-Daten von **3d** abgeleitet (Schema 1).

Diorganomagnesiumverbindungen

1,4-Addition von Grignard-Reagentien an 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol**

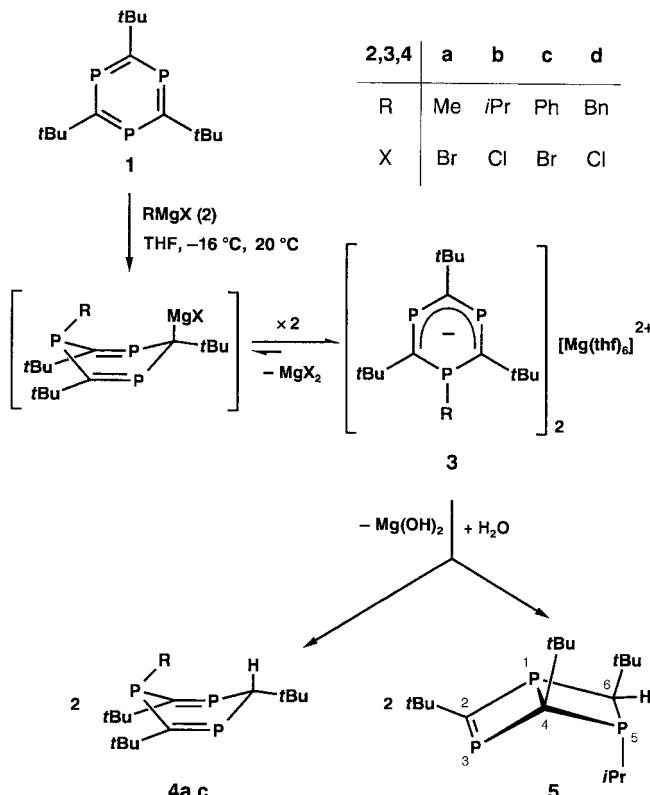
Jens Renner, Uwe Bergsträßer, Paul Binger* und Manfred Regitz*

Grignard-Verbindungen (Organomagnesiumhalogenide) gehören zu den ältesten metallorganischen Reagentien, die breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden haben.^[2] Sie werden besonders für Additionen an polarisierte oder polarisierbare Kohlenstoff-Heteroatom-Mehrfachbindungen verwendet. Für die Addition an C-C-Mehrfachbindungen sind sie hingegen weniger geeignet. Triphosphabenzole wie das 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (**1**)^[3] weisen zwar physikalisch-chemischen Messungen zufolge deutlich einen aromatischen Charakter auf,^[4] sind aber trotzdem hochreaktive Verbindungen. So sind z.B. Diels-Alder-Reaktionen^[5] oder Lithiumalkoholat-Additionen unter Beteiligung aller drei P-C-Doppelbindungen^[6] bei milden Bedingungen leicht durchführbar. Auch mit Silylenen,^[7] Carbenen^[8] oder Phosphinidenen^[9] reagiert **1** bereitwillig, meist unter [2+1]-Cycloaddition.

Wir haben das Triphosphabenzol **1** mit den Grignard-Reagentien **2a-d** in THF umgesetzt und konnten nachweisen, dass **2a-d** schon bei -16°C regio- und stereoselektiv mit **1** in einer formalen 1,4-Addition reagiert. Die Regioselektivität resultiert aus der Polarität der P-C-Doppelbindung,^[10] wonach der organische Rest R der Grignard-Verbindung an ein Phosphoratom und das Metall an die C-4-Position addiert.

[*] Prof. Dr. P. Binger, Prof. Dr. M. Regitz, Dr. J. Renner, Dr. U. Bergsträßer
Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-3921
E-mail: regitz@rhrk.uni-kl.de

[**] Phosphorverbindungen, 169. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ gefördert. 168. Mitteilung: Lit. [1].



Schema 1. Synthese der Phosphiniderivate **4** und **5**.

Den ersten überraschenden Befund lieferte die Kristallstrukturanalyse von **3d** (Abbildung 1).^[13] Danach liegt die gebildete Organomagnesiumverbindung nicht als ein Halogenid mit kovalenten Bindungen, sondern als Salz der Diorganomagnesiumverbindung mit getrennten Ladungen vor. Verbindungen dieses Typs sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden.

Das Metallkation wird durch oktaedrische Koordination von sechs Tetrahydrofuran-Molekülen stabilisiert. Das Anion kann als ein delokalisiertes 1,3-Diphosphpentadienid-System beschrieben werden, obwohl die Geometrie an C4 eine Abweichung von der Planarität aufzeigt. Die Delokalisation der negativen Ladung wird deutlich an den Bindungslängen zwischen C4/P3 mit 1.743(5) Å und P5/C4 mit 1.736(5) Å, ähnlich denen in Triphosphabenzol (1.718–1.729 Å),^[4] die zwischen den üblichen Werten für P-C-Ein-

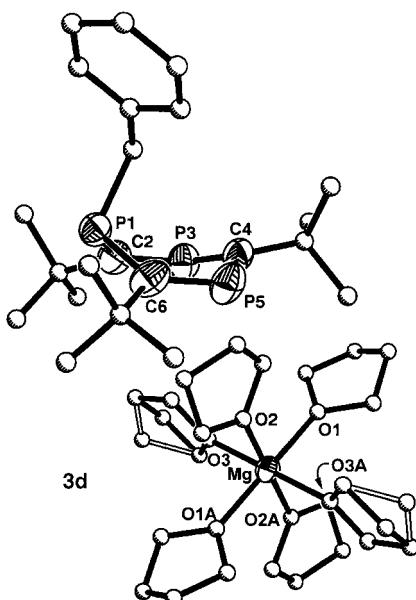


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3d** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide sowie die Wasserstoffatome der Substituenten sind aus Gründen der Übersicht weggelassen, ebenso die im Kristall gefundenen, nichtkoordinierenden Lösungsmittelmoleküle. Der Übersicht wegen ist nur einer der beiden Liganden gezeigt; ausgewählte Bindungslängen [Å]: P1-C2 1.809(6), P3-C2 1.665(6), P3-C4 1.743(5), P5-C4 1.736(5), P5-C6 1.681(6).

fach- und Doppelbindungen liegen.^[14] Deutlich längere Bindungen mit Werten von 1.809(6) und 1.879(6) Å werden zwischen P1/C2 und P1/C6 gefunden. Die Ebenen C2/P1/C6 und P3/C4/P5 sind gegen die Ebene durch C2/P3/P5/C6 um Winkel von 41.6 und 31.6° geneigt. Die NMR-Spektren von **3d** sind mit dieser Struktur vereinbar (Tabelle 1).

Die Protonierung der Organomagnesiumverbindungen **3a** und **3c** – zur besseren Aufarbeitung wurde Kieselgel mit 4% Wasser verwendet – liefert die entsprechenden 1,4-Dihydro-1,3,5-triphosphinin **4a** und **4c** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Eine Ausnahme bildet die Protonierung von **3b**, bei der als einziges Reaktionsprodukt der Bicyclus **5** in 29% Ausbeute isoliert werden konnte. Der dieser Reaktion zugrunde liegende Mechanismus ist Gegenstand aktueller theoretischer Untersuchungen.

Die Strukturen der neu gewonnenen Dihydrotriphosphinin **4** ergeben sich eindeutig aus den NMR-Daten sowie einer Kristallstrukturanalyse von **4a** (Abbildung 2).^[15] Danach nimmt **4** wie auch **3** eine Wannenform ein. Der neu eingeführte Substituent und das Proton aus der Hydrolyse stehen in *cis*-Anordnung zueinander. Die Symmetrie von **4** ergibt sich aus den zwei Signalen für die drei Phosphoratome in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (**4a**: $\delta = 321.6, -55.4$ ppm; **4c**: $\delta = 322.5, -40.7$ ppm; **4d**: $\delta = 333.4, -48.2$ ppm) und aus zwei Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die drei C-Atome des Sechsringes (**4a**: $\delta = 217.1, 58.7$ ppm; **4c**: $\delta = 218.5, 60.4$ ppm; **4d**: $\delta = 218.7, 66.9$ ppm). Alle Signale liegen im erwarteten Bereich und haben die dazugehörigen Kopplungskonstanten. Aus der Kristallstrukturanalyse von **4a** geht eindeutig die Wannenform und die *cis*-Stellung der Methylgruppe und des Protons an C4 hervor.

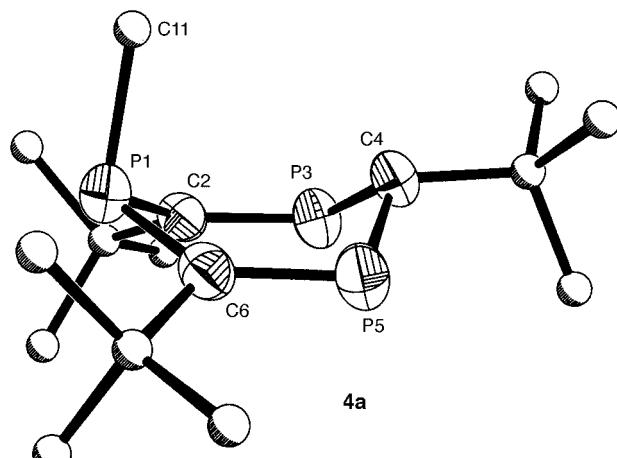


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide sowie die Wasserstoffatome der Substituenten sind aus Gründen der Übersicht weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C2 1.843(2), C2-P3 1.662(2), P3-C4 1.8529(13), P1-C11 1.848(4), C4-C41 1.560(3); C2-P1-C6 103.51(12), C2-P3-C4 105.72(10), P3-C4-P5 114.74(12).

Die Abstände zwischen P1/C2 und P3/C4 zeigen mit Werten von 1.843(2) und 1.8529(13) Å das Vorliegen typischer P-C-Einfachbindungen an, wohingegen die Bindungslänge zwischen C2/P3 mit 1.662(2) Å in Bereich üblicher P-C-Doppelbindungen liegt. Die Winkel der Ebenen durch C2/P1/C6 und P3/C4/P5 zu der durch C2/P3/P5/C6 aufgespannten Ebene liegen bei Werten von 27.9° bzw. 52.4°.

Durch Hydrolyse von **3b** erhält man überraschend kein Dihydrotriphosphinin, sondern das Dihydrotriphosphapha-Dewar-Benzol **5**, das durch NMR-Spektroskopie charakteri-

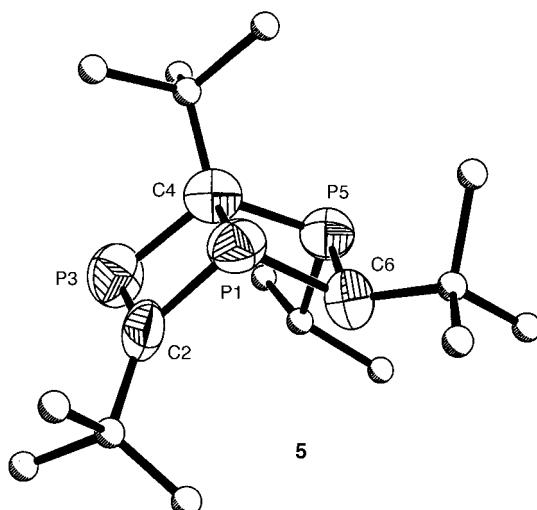


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide sowie die Wasserstoffatome der Substituenten sind aus Gründen der Übersicht weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C2 1.807(10), P1-C6 1.880(4), P1-C4 1.885(5), C2-P3 1.648(9), P3-C4 1.828(5), C4-P5 1.868(5), P5-C6 1.859(4); P1-C2-P3 99.6(5), C2-P1-C4 81.3(3), C4-P1-C6 86.6(2), P1-C4-P3 90.7(2), P1-C4-P5 92.1(2), C4-P5-C6 87.7(2), P1-C6-P5 92.6(7).

Tabelle 1: Ausgewählte Daten von **3a, b, d** und **4a, c, [a]**

3a: ^1H -NMR: $\delta = 3.82\text{--}3.78$ (m, 24 H, OCH_2CH_2), 1.97–1.93 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 1.74 (s, 6 H, 1- CH_3), 1.62 (s, 18 H, 4-C(CH_3)₃), 1.51 ppm (s, 36 H, 2- und 6-C(CH_3)₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 147.9$ (t, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 57.0$, C4), 136.6 (m, C2 und C6), 66.0 (s, OCH_2CH_2), 38.4–37.5 (m, 2- und 6-C(CH_3)₃), 37.1 (t, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 25.6$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 34.6 (t, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 13.0$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 32.7 (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 20.0$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 11.4$, $^5\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 4.9$ Hz, 2- und 6-C(CH_3)₃), 23.9 (s, OCH_2CH_2), 7.3 ppm (d, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 15.3$ Hz, 1- CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 190.3$ (d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 9.9$ Hz, P3 und P5), –93.3 ppm (t, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 9.9$ Hz, P1)

3b: ^1H -NMR: $\delta = 3.68\text{--}3.65$ (m, 24 H, OCH_2CH_2), 1.82–1.79 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 1.43 (s, 18 H, 4-C(CH_3)₃), 1.34 (s, 36 H, 2- und 6-C(CH_3)₃), 1.22 (d, 2 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.42 ppm (dd, 12 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 15.0$, $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 154.3$ (t, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 57.7$, C4), 136.5–135.6 (m, nicht aufgelöst, C2 und C6), 68.0 (s, OCH_2CH_2), 39.3–38.8 (m, nicht aufgelöst, 2- und 6-C(CH_3)₃), 39.0 (t, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 18.0$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 36.5 (t, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 13.0$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 35.8–35.4 (m, nicht aufgelöst, 2- und 6-C(CH_3)₃), 25.8 (s, OCH_2CH_2), 20.3 (d, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 23.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 13.8 ppm (d, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 188.8$ (d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 9.9$ Hz, P3 und P5), –56.5 (t, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 9.9$ Hz, P1)

3d: ^1H -NMR: $\delta = 6.97\text{--}6.93$ (m, 4 H, Ph-H), 6.85–6.78 (m, 6 H, Ph-H), 3.69–3.64 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 1.85 (d, 4 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 1.6$ Hz, CH_2), 1.82–1.79 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 1.56 (s, 18 H, 4-C(CH_3)₃), 1.20 ppm (s, 36 H, 2- und 6-C(CH_3)₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 152.0$ (t, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 57.8$ Hz, C4), 143.2 (d, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 6.5$ Hz, C1'), 137.0 (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 55.0$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 23.0$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 2.3$ Hz, C2 und C6), 129.9 (d, $^4\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 4.6$ Hz, C3' und C5'), 128.6 (d, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 18.5$ Hz, C2' und C6'), 126.4 (s, C4'), 68.2 (s, OCH_2CH_2), 39.7–39.4 (m, 2- und 6-C(CH_3)₃), 37.5 (t, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 8.3$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 36.8 (t, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 12.5$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 34.9–34.4 (m, 2- und 6-C(CH_3)₃), 27.9 (d, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 20.3$ Hz, CH_2Ph), 25.8 ppm (s, OCH_2CH_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 193.7$ (d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 8.5$ Hz, P3 und P5), –59.2 ppm (t, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 8.5$ Hz, P1)

4a: Schmp. 109 °C. ^1H -NMR: $\delta = 3.18$ (t, 1 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 9.6$ Hz, 4-H), 1.56 (s, 18 H, 2- und 6-C(CH_3)₃), 1.48 (s, 9 H, 4-C(CH_3)₃), 1.42 ppm (d, 3 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 5.4$ Hz, 1- CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 217.1$ (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 61.5$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 41.0$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.6$ Hz, C2 und C6), 58.7 (t, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 54.7$ Hz, C4), 44.9 (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 27.9$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 26.3$, $^4\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 4.7$ Hz, 2- und 6-C(CH_3)₃), 33.7 (t, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 15.9$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 32.0 (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 20.3$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 12.0$, $^5\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 4.3$ Hz, 2- und 6-C(CH_3)₃), 30.8 (t, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 10.3$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 13.7 ppm (dt, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 21.0$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 7.3$ Hz, 1- CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 321.6$ (d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 9.9$ Hz, P3 und P5), –55.4 ppm (t, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 9.9$ Hz, P1). MS (70 eV): m/z (%): 316 (68) [M]⁺, 301 (100) [M–Me]⁺, 259 (24), 245 (22), 216 (13) [M–PCtBu]⁺, 201 (11), 178 (15), 169 (22), 131 (14), 115 (6), 113 (6), 101 (6), 60 (13), 57 (10) [$t\text{Bu}$]⁺, 43 (5), 41 (5)

4c: Schmp. 148 °C. ^1H -NMR: $\delta = 7.44\text{--}7.38$ (m, 2 H, Ph-H), 7.20–7.09 (m, 3 H, Ph-H), 2.30 (t, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 8.9$ Hz, 4-H), 1.54 (s, 18 H, 2- und 6-C(CH_3)₃), 1.50 ppm (s, 9 H, 4-C(CH_3)₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 219.1\text{--}218.2$ (m, nicht aufgelöst, C2 und C6), 141.6 (dt, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 21.9$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.3$ Hz, C1'), 129.7 (d, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 14.8$ Hz, C2' und C6'), 127.9 (d, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 2.8$ Hz, C3' und C5'), 127.2 (d, $^4\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 1.8$ Hz, C4'), 66.9 (t, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 55.9$ Hz, C4), 44.8 (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 28.2$, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 24.8$, $^4\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 4.6$ Hz, 2- und 6-C(CH_3)₃), 33.5 (t, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 15.7$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 32.7 (X-Teil eines AA'MX-Spinsystems, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 20.7$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 10.5$, $^5\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.6$ Hz, 2- und 6-C(CH_3)₃), 31.2 ppm (t, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 9.7$ Hz, 4-C(CH_3)₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 333.4$ (d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 6.2$ Hz, P3 und P5), –48.2 ppm (t, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 6.2$ Hz, P1). MS (70 eV): m/z (%): 378 (92) [M]⁺, 363 (100) [M–Me]⁺, 321 (27) [M– $t\text{Bu}$]⁺, 307 (22), 278 (18) [M–PCtBu]⁺, 240 (21), 235 (9), 177 (11), 170 (21), 169 (29), 163 (14), 151 (6), 147 (7), 139 (13), 131 (11), 129 (6), 109 (11), 99 (11), 85 (9), 69 (10), 60 (8), 57 (14) [$t\text{Bu}$]⁺, 43 (8), 41 (21)

5: Schmp. 76 °C. ^1H -NMR: $\delta = 2.62\text{--}2.49$ (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.86 (pseudo-t, 1 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 2\text{--}2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 4.0$ Hz, 6-H), 1.42 (s, 18 H, 2 \times C(CH_3)₃), 1.29 (dd, 3 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 15.6$, $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_A(\text{CH}_3)_B$), 1.21 (s, 9 H, C(CH_3)₃), 1.02 ppm (dd, 3 H, $^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 16.1$, $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_A(\text{CH}_3)_B$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 231.4$ (ddd, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 53.8$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 32.7$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 2.3$ Hz, C2), 43.9 (ddd, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 19.0$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 17.4$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 8.4$ Hz, C6), 40.8 (dd, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 7.6$, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.3$ Hz, 2-oder 6-C(CH_3)₃), 34.6 (ddd, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 6.3$, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 18.8$, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.7$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 33.2 (dd, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 18.0$, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 12.5$ Hz, 2-oder 6-C(CH_3)₃), 31.7 (dd, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 9.4$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 4.3$ Hz, 2- oder 6-C(CH_3)₃), 31.1 (dd, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 19.6$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_A(\text{CH}_3)_B$), 29.4 (dd, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 8.2$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 7.0$ Hz, 2- oder 6-C(CH_3)₃), 27.3 (ddd, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 8.5$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 6.2$, $^3\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.6$ Hz, 4-C(CH_3)₃), 23.5 (ddd, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 39.3$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 19.8$, $^1\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 16.8$ Hz, C4), 17.8 (d, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 23.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_A(\text{CH}_3)_B$), 17.2 ppm (dd, $^2\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 18.8$, $^4\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 5.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_A(\text{CH}_3)_B$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 388.7$ (dd, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 27.6$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 12.5$ Hz, P3), 83.7 (dd, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 27.6$, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 12.5$ Hz, P1), 14.2 ppm (pseudo-t, $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 2\text{--}2\text{J}_{\text{P},\text{P}} = 12.5$ Hz, P5). MS (70 eV): m/z (%): 344 (87) [M]⁺, 329 (57) [M–Me]⁺, 301 (15) [M–C₃H₇]⁺, 244 (100) [M–PCtBu]⁺, 231 (14), 229 (7), 206 (14), 201 (14), 169 (25), 136 (10), 131 (52), 69 (8) [CtBu]⁺, 57 (6) [$t\text{Bu}$]⁺, 41 (11)

[a] ^1H -NMR (TMS): 400.13 MHz; ^{13}C -NMR (TMS): 100.61 MHz, ^{31}P -NMR (85-proz. H_3PO_4): 81.01 MHz; Lösungsmittel: [D₈]THF (**3a,b,d**), [D₆]Benzol (**4a,b, 5**); Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben; MS: Finnigan MAT 90 und MAT 95. [b] Zur Nummerierung der C- und P-Atome siehe Abbildungen 1–3.

siert werden kann. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei $\delta = 388.7$, 83.7 und 14.2 ppm mit $^2\text{J}_{\text{P},\text{P}}$ -Kopplungen von 27.6 und 12.5 Hz. Das Gerüstproton tritt bei $\delta = 1.86$ ppm als Pseudo-Triplett ($^2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 2\text{--}2\text{J}_{\text{H},\text{P}} = 4.0$ Hz) in Resonanz.

Der endgültige Strukturbeweis für **5** gelang durch eine Kristallstrukturanalyse (Abbildung 3).^[16] Trotz einer Fehlordnung von zwei um 90° gegeneinander verdrehten Molekülen zeigt diese den bicyclischen Aufbau von **5** sowie die *trans*-Anordnung des Isopropylrestes und der an C6 gebundenen *tert*-Butylgruppe. Die Bindungslänge zwischen C2/P3 mit 1.648(9) Å liegt im Bereich üblicher P-C-Doppelbindungen, der Abstand zwischen P5/C6 ist mit 1.859(4) Å typisch für P-C-Einfachbindungen. Der Faltungswinkel des Bicyclus beträgt 110.8°.

In der vorliegenden Arbeit konnten wir zeigen, dass Grignard-Verbindungen **2** mit 1,3,5-Triphosphabenzol (**1**) unter 1,4-Addition reagieren, wobei die Salze **3** der entsprechenden Diorganomagnesiumverbindungen entstehen. Deren Hydrolyse liefert die Dihydrotriphosphabenzole **4**, wenn in **3** keine sperrigen Substituenten eingeführt wurden. Die Anwesenheit eines sperrigen Restes wie der Isopropylgruppe an P1 in **3b** bewirkt nach der Hydrolyse eine Umlagerung in das Dihydro-Dewar-Benzolderivat **5**.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von ca. 0.5 mmol **1** in frisch destilliertem Tetrahydrofuran gibt man bei –16 °C eine äquimolare Menge der

entsprechenden Grignard-Verbindung **2**. Man röhrt eine Stunde bei dieser Temperatur, lässt anschließend auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt eine weitere Stunde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum werden die Verbindungen **3a** und **3d** in Form roter Feststoffe erhalten, während **3b** als rotes Öl vorliegt. Nebenprodukte werden nicht oder nur in Spuren detektiert. Daher wird auf eine Reinigung der hydrolyseempfindlichen Produkte **3** verzichtet. Durch Aufnahme in wasserfreiem $[D_8]$ Tetrahydrofuran können die erhaltenen Additionsprodukte **3a,b,d** direkt NMRspektroskopisch vermessen werden.

4: Zu einer Lösung von ca. 0.5 mmol **1** in ca. 4 mL frisch destilliertem Tetrahydrofuran gibt man bei -16°C eine äquimolare Menge an **2**. Man röhrt eine Stunde bei dieser Temperatur, lässt anschließend auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt eine weitere Stunde. Die Hydrolyse erfolgt durch Zugabe von etwa 2 g Kieselgel mit einem Wassergehalt von 4 Gew.-%. Nach 5 min Röhren wird das Kieselgel über eine D3-Fritte abgetrennt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in reichlich *n*-Pentan aufgenommen. Man filtriert von den farblosen Magnesiumsalzen ab und entfernt das Pentan. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol erhält man **4** in Form orangefarbener Kristalle.

Eingegangen am 17. September 2002 [Z50182]

Stichwörter: 1,4-Additionen · Grignard-Reaktionen · Magnesium · Phosphor · Phosphorheterocyclen

- [1] S. Weidner, U. Bergsträßer, M. Regitz, H. Heydt, *Synthesis*, eingereicht.
- [2] a) *Handbook of Grignard-Reagents* (Hrsg.: G. S. Silverman, P. E. Rakita), Marcel Dekker, New York **1996**; b) C. L. Raston, G. Salem in *The Chemistry of the Metal Carbon Bond, Vol. 4* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1987**, S. 159–306.
- [3] a) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230; b) F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318–1321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1233–1235.
- [4] R. Gleiter, H. Lange, P. Binger, J. Stannek, C. Krüger, J. Bruckmann, U. Zenneck, S. Kummer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1619–1621.
- [5] a) P. Binger, S. Stutzmann, J. Bruckmann, C. Krüger, J. Grobe, D. LeVan, T. Pohlmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2071–2074; b) C. Peters, S. Stutzmann, H. Disteldorf, S. Werner, U. Bergsträßer, C. Krüger, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **2000**, 529–536; c) C. Peters, H. Disteldorf, E. Fuchs, S. Werner, S. Stutzmann, J. Bruckmann, C. Krüger, P. Binger, H. Heydt, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3425–3435; d) H. Heydt, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 223, 215–249.
- [6] M. Krein, U. Bergsträßer, C. Peters, S. G. Ruf, M. Regitz, *Chem. Commun.* **2000**, 2015–2016.
- [7] S. B. Clendenning, B. Gerhus, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1999**, 2451–2452.
- [8] S. B. Clendenning, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, L. Nyulászi, *Chem. Commun.* **2000**, 1305–1306.
- [9] a) M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, M. Schakel, S. B. Clendenning, J. F. Nixon, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3545–3550; b) M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, M. Schakel, S. B. Clendenning, J. F. Nixon, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4524–4527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4412–4415.
- [10] L. Nyulászi, T. Veszprémi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456–6462.
- [11] G. Märkl in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1990**, S. 220–257.
- [12] a) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *79*, 87; b) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3611–3614; c) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1215–1218; d) A. J. Ashe III, T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 407–410.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3d**: $C_{68}H_{116}MgO_6P_6$; $M_r = 1247.72$; $T = 240(2)$ K; $\lambda = 0.71073$ Å; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 15.269(3)$, $b = 16.207(3)$, $c = 19.414(4)$ Å; $V = 4555(2)$ Å 3 ; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.091$ Mg m $^{-3}$; $\mu = 1.75$ cm $^{-1}$; $F(000) = 1604$; Kristallgröße $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm 3 ; gemessener θ -Bereich 2.40 bis 26.07° ; Indexbereich $-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 19$, $-23 \leq l \leq 23$; Zahl der gemessenen Reflexe 27008; unabhängige Reflexe 8823 ($R_{\text{int.}} = 0.2337$); Strukturverfeinerung: Vollmatrix-Kleinste-Quadrat gegen F^2 ; Daten/Restraints/Parameter 8823/232/493; GOF = 1.108; endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.1013$, $wR_2 = 0.2253$; R -Werte (sämtliche Daten) $R_1 = 0.1700$, $wR_2 = 0.2455$; Restelektronendichte (max./min.) 0.466 und -1.053 e Å $^{-3}$; Symmetrieroberungen zur Erzeugung äquivalenter Positionen $-x, -y, -z$. Anmerkung: Eines der THF-Moleküle, die an das Magnesium koordiniert sind, zeigte eine Fehlordnung, die durch zwei Splitpositionen für C29 (Besetzungs faktor 0.7) und C29' (Besetzungs faktor 0.3) in der Verfeinerung berücksichtigt wurden. Neben den an das Magnesium koordinierten THF-Molekülen konnten zwei weitere freie THF-Moleküle lokalisiert und anisotrop verfeinert werden. Eines dieser Moleküle zeigt ebenfalls eine deutliche Lagefehlordnung, die mit zwei Positionen (Besetzungs faktor jeweils 0.5) in die Verfeinerung unter Einschränkung der anisotropen Temperaturfaktoren einbezogen wurden. Dies und die trotz einer Messtemperatur von 240 K zu beobachtende Zersetzung der Kristalle führt zu relativ hohen R -Werten für das Strukturmodell.
- [14] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [15] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4a**: $C_{16}H_{31}P_3$; $M_r = 316.32$; $T = 293(2)$ K; $\lambda = 0.71073$ Å; orthorhombisch; Raumgruppe *Ama2*; $a = 15.641(3)$, $b = 18.941(4)$, $c = 6.4490(13)$ Å; $V = 1910.6(7)$ Å 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.100$ Mg m $^{-3}$; $\mu = 3.00$ cm $^{-1}$; $F(000) = 688$; Kristallgröße $0.6 \times 0.4 \times 0.4$ mm 3 ; gemessener θ -Bereich 2.51 bis 25.94° ; Indexbereich $-19 \leq h \leq 19$, $-22 \leq k \leq 23$, $-7 \leq l \leq 7$; Zahl der gemessenen Reflexe 7321; unabhängige Reflexe 1801 ($R_{\text{int.}} = 0.0414$); Strukturverfeinerung: Vollmatrix-Kleinste-Quadrat gegen F^2 ; Daten/Restraints/Parameter 1801/1/94; GOF = 1.033; endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0778$; R -Werte (sämtliche Daten) $R_1 = 0.0321$, $wR_2 = 0.0789$; absoluter Strukturparameter 0.12(12); Restelektronendichte (max./min.) 0.247 und -0.122 e Å $^{-3}$; Symmetrieroberungen zur Erzeugung äquivalenter Positionen $-x + 3/2, y, z$.
- [16] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5**: $C_{18}H_{35}P_3$; $M_r = 344.37$ g mol $^{-1}$; $T = 293(2)$ K; $\lambda = 0.71073$ Å; orthorhombisch; Raumgruppe *P2₁2₁2₁*; $a = 9.631(2)$, $b = 10.707(2)$, $c = 20.808(4)$ Å; $V = 2145.7(7)$ Å 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.066$ Mg m $^{-3}$; $\mu = 2.72$ cm $^{-1}$; $F(000) = 752$; Kristallgröße $0.20 \times 0.10 \times 0.05$ mm 3 ; gemessener θ -Bereich 2.14 bis 26.11° ; Indexbereich $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-25 \leq l \leq 25$; Zahl der gemessenen Reflexe 16138; unabhängige Reflexe 4160 ($R_{\text{int.}} = 0.1289$); Strukturverfeinerung: Vollmatrix-Kleinste-Quadrat gegen F^2 ; Daten/Restraints/Parameter 4160/20/246 GOF = 0.632; endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0392$, $wR_2 = 0.0657$; R -Werte (sämtliche Daten) $R_1 = 0.1304$, $wR_2 = 0.0807$; absoluter Strukturparameter 0.6 (2); Restelektronendichte (max./min.) 0.246 und -0.138 e Å $^{-3}$. CCDC-205753 (**3d**), -205754 (**4a**), -205755 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/ erhältlich.

conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).