

# [2 + n]-Cycloadditionen des [Bis(trimethylsilyl)methylen]-[(trimethylsilyl)ethynyl]phosphans<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Carl Casser

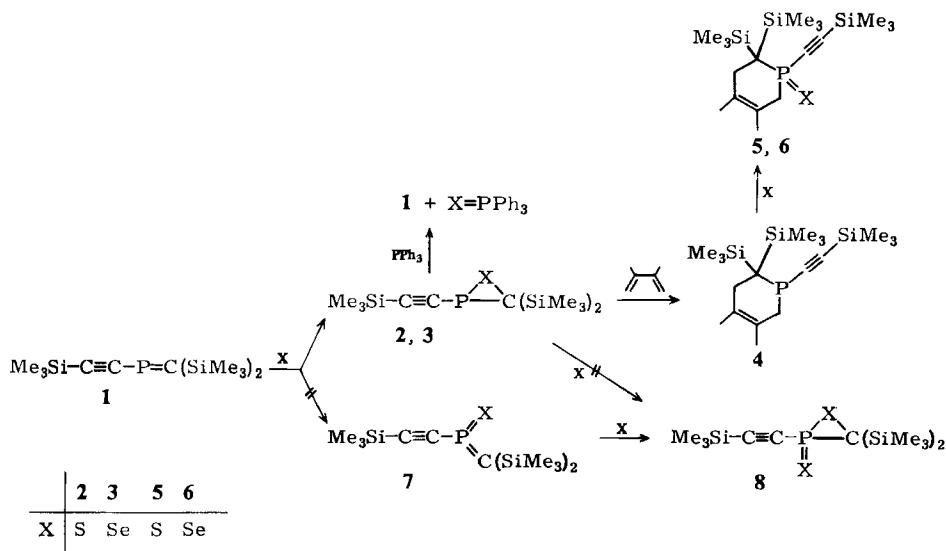
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 23. November 1984

## [2 + n]-Cycloadditions of [Bis(trimethylsilyl)methylene][(trimethylsilyl)ethynyl]phosphane<sup>1)</sup>

[2 + n]-Cycloadditions of phosphalkene **1** with sulfur, selenium, 2,3-dimethylbutadiene, diphenyldiazomethane, and trimethylsilyl azide leading to **2**, **3**, **11**, **14**, and **15** are reported.

Unsere Studien zum Reaktionsverhalten der Phosphaalkene haben wir jetzt auf Verbindungen ausgedehnt, deren PC-Doppelbindung formal in Konjugation zu anderen  $\pi$ -Systemen steht. Zunächst wurden verschiedene [2 + n]-Cycloadditionen des Ethynylphosphaalkens **1**<sup>2)</sup> untersucht, das dabei stets als  $2\pi$ -Elektronen-Donator fungiert und nur an der PC-Doppelbindung reagiert.

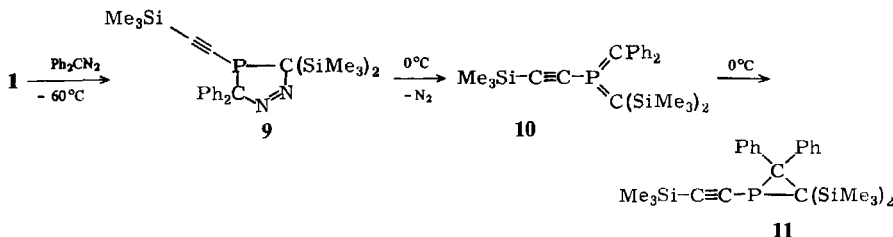


Bei Umsetzungen von Phosphaalkenen mit Schwefel bzw. Selen wurden bisher stets die entsprechenden Methylenthio- bzw. Methylselenoxophosphorane vom Typ **7** erhalten<sup>3,4)</sup>, die sich zum Teil mit weiterem Schwefel in die  $1,2\lambda^5$ -Thiaphosphirane **8**<sup>5,6)</sup> überführen lassen. Im Unterschied hierzu reagiert **1** unter [2 + 1]-Cycloaddition mit Schwefel bzw. Selen glatt zu dem bisher unbekannten  $1,2\lambda^3$ -Thiaphosphiran **2** bzw.  $1,2\lambda^3$ -Selena-

phosphiran **3**. Im Einklang mit der Struktur der Phosphirane **2**, **3** stehen die spektroskopischen Daten, die das Vorliegen der Phosphoranstruktur **7** ausschließen. **2** und **3** sind gelbe Flüssigkeiten, die sich teilweise bei Raumtemperatur in die Ausgangsverbindungen zersetzen. Mit 2,3-Dimethylbutadien reagieren **2** und **3** quantitativ zum 1,2,3,6-Tetrahydrophosphinin-1-sulfid **5**<sup>2)</sup> bzw. -selenid **6**. Im Falle von **2** läßt sich hierbei das Tetrahydrophosphinin **4**<sup>2)</sup> <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachweisen. Dieser Nachweis der Cycloreversion untermauert das Vorliegen eines pericyclischen Reaktionsmechanismus.

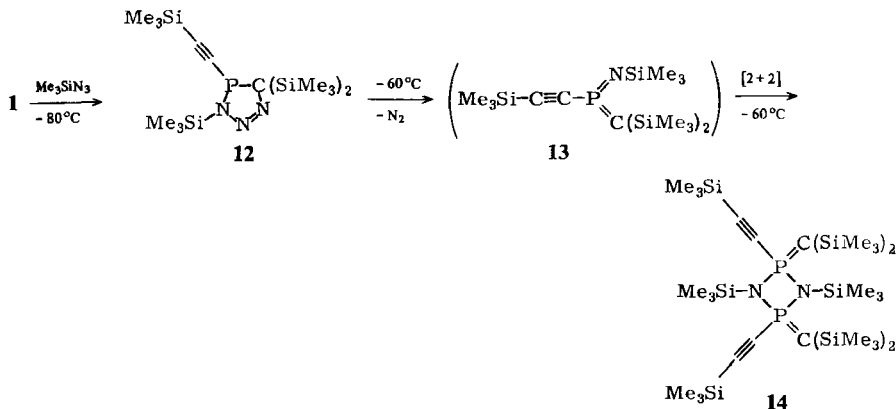
**2** und **3** lassen sich mit weiterem Schwefel bzw. Selen nicht zur Phosphoranstruktur **8** oxidieren, hingegen erfolgt mit Triphenylphosphan glatte Entschwefelung bzw. Entselenierung. Über die bei Raumtemperatur einsetzende [2 + 2]-Cycloaddition von **1** zum 1,3-Diphosphetan berichteten wir kürzlich<sup>2)</sup>.

Aus **1** und Diphenyldiazomethan entsteht in hoher Ausbeute das Phosphiran **11** als luft-stabiler Feststoff.



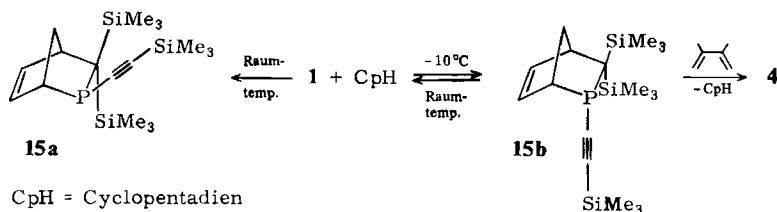
Dabei bildet sich im ersten Schritt unter [2 + 3]-Cycloaddition das Dihydrodiazaphosphor **9**, das bei ca. 0°C unter N<sub>2</sub>-Abspaltung zum Bismethylenphosphoran **10** reagiert, wobei die Reaktionslösung eine dunkelrote Färbung annimmt. **10** lagert sich spontan in das Phosphiran **11** um; gleichzeitig entfärbt sich die Reaktionslösung. Bei tiefer Temperatur konnten **9** und **10** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden (<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>) **9**: δ = -56.1, **10**: δ = 79.8).

Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt **1** gegenüber Trimethylsilylazid.



Hierbei konnten wir in hoher Ausbeute das Diazadiphosphetidin **14** isolieren. Während das Iminomethylenphosphoran **13** nicht gefaßt werden konnte, ließ sich bei der <sup>31</sup>P-NMR spektroskopischen Reaktionsverfolgung das [2 + 3]-Cycloaddukt **12** eindeutig nachweisen (δ = -30.2). Diese Reaktionsabläufe stehen im Einklang mit den Ergebnissen an ähnlichen Systemen<sup>7,8,9)</sup>.

Mit Cyclopentadien erfolgt quantitativ [2 + 4]-Cycloaddition zum Diels-Alder-Produkt **15**.



Zunächst entsteht hierbei ausschließlich das *endo*-Produkt **15b**, das sich bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche in das thermodynamisch stabilere *exo*-Produkt **15a** umlagert. Bei 60°C erfolgt die Umwandlung bereits in einer Stunde. In Analogie zu anderen Diels-Alder-Reaktionen<sup>10)</sup> nehmen wir an, daß sich beim *endo*-Produkt die Trimethylsilylethynylgruppe unterhalb der Ringebene befindet. Während **15b** mit 2,3-Dimethylbutadien quantitativ zu **4** reagiert, zeigt **15a** hierbei keine Reaktion. Somit dürfte die *endo-exo*-Umwandlung über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion des *endo*-Produktes erfolgen.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Diphenyldiazomethan wurde nach der Literatur<sup>11)</sup> dargestellt. — NMR-Spektren: <sup>31</sup>P-NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.; <sup>13</sup>C-NMR: FT 80 A (in CDCl<sub>3</sub> als innerer Standard, δ<sub>CDCl<sub>3</sub></sub> = 77.00); <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 390, TMS int.; <sup>77</sup>Se-NMR: FT 80 A, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se ext. Für Hochfeld (Tiefeld)-Verschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative (positive) Vorzeichen. — IR: Perkin-Elmer Typ 457. — MS: AE I MS 50 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß), LKB 9000 S. — Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

**3,3-Bis(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,2-thiaphosphiran (2):** 5.72 g (20 mmol) **1** werden mit 0.64 g (20 mmol) Schwefel in 30 ml Benzol 25 min auf 60°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Vom unlöslichen Rückstand wird abfiltriert und anschließend fraktioniert destilliert. Ausb. 3.5 g (55%), Sdp. 40°C/10<sup>-4</sup> Torr. — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -140.60 (s). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = -1.16 (d, J<sub>PCSiC</sub> = 9.9 Hz; SiC), -0.65 (s, SiC), 1.47 (s; SiC), 22.00 (d, J<sub>PC</sub> = 63.3 Hz; PC), 106.83 (d, J<sub>PC</sub> = 94.9 Hz; PC≡), 111.65 (d, J<sub>PCC</sub> = 13.2 Hz; PC≡C). — MS (180°C, 70 eV): *m/e* = 318.0876 (M<sup>+</sup>, ber. für C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>PSSi<sub>3</sub> 318.0879).

**3,3-Bis(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,2-selenaphosphiran (3):** 5.72 g (20 mmol) **1** werden mit 4.0 g (50 mmol) Selen in 40 ml Toluol 1 h auf 80°C erhitzt. Vom überschüssigen Selen wird abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird fraktioniert destilliert. Ausb. 3.7 g (50%), Sdp. 45°C/10<sup>-4</sup> Torr. — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -123.13 (Satelliten, d, J<sub>PSe</sub> = 141.2 Hz). — <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -130.4 (d, J<sub>SeP</sub> = 141.2 Hz). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = -0.72 (s, SiC), -0.48 (d, J<sub>PCSiC</sub> = 9.8 Hz; SiC), 2.14 (d, J<sub>PCSiC</sub> = 1.0 Hz; SiC), 26.48 (d, J<sub>PC</sub> = 71.5 Hz; PC), 106.65 (d, J<sub>PC</sub> = 94.4 Hz; PC≡), 112.6 (d, J<sub>PCC</sub> 13.6 Hz; PC≡C). — MS: (180°C, 70 eV): *m/e* = 364.0337 (M<sup>+</sup> ber. für C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>PSeSi<sub>3</sub> 364.0332).

**Umsetzung von 2, 3 mit 2,3-Dimethylbutadien:** Zu einer Lösung von 3.0 mmol **2, 3** in 5 ml Benzol werden 0.25 g (3.0 mmol) 2,3-Dimethylbutadien gegeben. Die Umsetzungen wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Falle von **2** lassen sich nach 1 d die Verbindungen **2, 4** und **5** im relativen Intensitätsverhältnis 10:4:2 nachweisen. Nach 4 d ist die Umsetzung quantitativ. **4, 5** wurden durch Vergleich mit authentischen Proben<sup>2)</sup> identifiziert. Im Falle von **3** ist die Umsetzung nach 15 min quantitativ zu **6** erfolgt. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.81$  (Satelliten-d,  $J_{\text{PSe}} = 732$  Hz). **6** wurde durch Zugabe einer authentischen Probe, die analog der Literatur<sup>2)</sup> aus **4** und Selen erhalten wurde, identifiziert.

**2,2-Diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]phosphiran (11):** Zur Lösung von 5.72 g (20 mmol) **1** in 60 ml *n*-Pentan werden bei  $-60^\circ\text{C}$  3.9 g (20 mmol) Diphenyldiazomethan in 20 ml *n*-Pentan getropft. Man läßt die Lösung auf Raumtemp. erwärmen, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert aus Toluol/Acetonitril (1:1) um. Ausb. 7.5 g (83%), Schmp.  $110^\circ\text{C}$ . —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -197.34$  (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -0.68$  (s; SiC), 2.45 (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 8.2$  Hz; SiC), 5.23 (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 1.1$  Hz; SiC), 26.70 (d,  $J_{\text{PC}} = 48.9$  Hz;  $\text{CTms}_2$ ), 61.27 (d,  $J_{\text{PC}} = 38.1$  Hz;  $\text{CPh}_2$ ), 107.79 (d,  $J_{\text{PC}} = 73.9$  Hz;  $\text{PC}\equiv$ ), 110.89 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz;  $\text{PC}\equiv\text{C}$ ), 126.44 (s; Ph), 126.74 (s; Ph), 127.76 (s; Ph), 128.39 (d,  $J = 1.9$  Hz; Ph), 130.99 (s; Ph), 131.76 (s; Ph), 144.00 (d,  $J_{\text{PCC}} = 1.7$  Hz; C-1-Ph), 145.75 (d,  $J_{\text{PCC}} = 13.3$  Hz; C-1-Ph). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.32$  (d,  $J_{\text{PCSiCH}} = 1.7$  Hz, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.08 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.10 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 7.09–7.75 (m, 10H, Ph). — IR (KBr):  $2080\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{PSi}_3$  (452.8) Ber. C 66.32 H 8.24 Gef. C 66.22 H 8.09 Molmasse 452 (MS)

**2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis[(trimethylsilyl)ethinyl]-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin (14):** Zur Lösung von 5.72 g (20 mmol) **1** in 60 ml *n*-Pentan werden bei  $-80^\circ\text{C}$  2.3 g (20 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml *n*-Pentan getropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und kristallisiert aus Chloroform um. Ausb. 6.5 g (87%) farblose Kristalle, Schmp.  $228^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.65$  (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -1.20$  (s; SiC), 1.58 (t,  $J_{\text{PNSiC}} = 2.4$  Hz; NSiC), 5.65 (pt,  $J_{\text{PCSiC}} + J_{\text{PNPCSiC}} = 5.3$  Hz;  $=\text{CSiC}$ ), 6.13 (pt,  $J_{\text{PCSiC}} + J_{\text{PNPCSiC}} = 5.0$  Hz;  $=\text{CSiC}$ ), 26.72 (dd,  $J_{\text{PC}} = 111.3$ ,  $J_{\text{PNPC}} = 1.1$  Hz;  $\text{PC}\equiv$ ), 106.96 (dd,  $J_{\text{PC}} = 166.5$ ,  $J_{\text{PNPC}} = 0.8$  Hz;  $\text{PC}\equiv$ ), 110.17 (pt,  $J_{\text{PCC}} + J_{\text{PNPCC}} = 20.9$  Hz;  $\text{PC}\equiv\text{C}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.23$  (s, 18H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.26 (s (breit), 36H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.42 (s, 18H;  $\text{SiCH}_3$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_8$  (747.6) Ber. C 48.20 H 9.71 Gef. C 48.25 H 9.61

**3,3-Bis(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)ethinyl]-2-phosphabicyclo[2.2.1]hept-5-en (15a und b):** Zur Lösung von 5.72 g (20 mmol) **1** in 20 ml *n*-Pentan werden bei  $-10^\circ\text{C}$  1.35 g (20 mmol) Cyclopentadien in 5 ml *n*-Pentan getropft. Man läßt bei  $0^\circ\text{C}$  0.5 h nachrühren und kristallisiert aus *n*-Pentan um. Ausb. 6.3 g (89%), Schmp.  $72^\circ\text{C}$  (Isomerenmischung). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **15b**:  $\delta = -29.20$  (s), **15a**:  $-35.10$  (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: **15b**:  $\delta = -0.41$  (s; SiC), 2.97 (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 10.7$  Hz; SiC), 4.69 (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 1.3$  Hz; SiC), 24.52 (d,  $J_{\text{PC}} = 53.4$  Hz;  $\text{CTms}_2$ ), 43.20 (d,  $J = 17.9$  Hz), 46.09 (d,  $J = 17.2$  Hz), 51.06 (d,  $J = 1.7$  Hz), 108.17 (d,  $J_{\text{PC}} = 49.6$  Hz;  $\text{PC}\equiv$ ), 113.33 (d,  $J_{\text{PCC}} = 9.5$  Hz;  $\text{PC}\equiv\text{C}$ ), 134.08 (d,  $J = 3.5$  Hz;  $=\text{C}$ ), 134.52 (d,  $J = 5.0$  Hz;  $=\text{C}$ ). **15a**:  $\delta = -0.45$  (s; SiC), 2.87 (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 9.2$  Hz; SiC), 2.92 (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 0.7$  Hz; SiC), 20.90 (d,  $J_{\text{PC}} = 52.7$  Hz;  $\text{CTms}_2$ ), 47.62 (d,  $J = 4.9$  Hz), 49.52 (d,  $J_{\text{PC}} = 16.0$  Hz;  $\text{PCH}$ ), 50.69 (d,  $J = 0.8$  Hz), 110.48 (d,  $J_{\text{PC}} = 61.0$  Hz;  $\text{PC}\equiv$ ), 112.87 (d,  $J_{\text{PCC}} = 13.1$  Hz;  $\text{PC}\equiv\text{C}$ ), 133.52 (d,  $J = 4.7$  Hz;  $=\text{C}$ ), 139.77 (d,  $J = 9.4$  Hz;  $=\text{C}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Isomerenmischung):  $\delta = 0.07$  (d,  $J_{\text{PCSiCH}} = 1.3$  Hz;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.1 (s;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.13 (s;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.18 (s;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.22 (d,  $J_{\text{PCSiCH}} = 1.2$  Hz;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.26 (s;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.21–1.93 (m;  $\text{CH}_2$ ), 3.02–3.68 (m; CH), 6.34–5.83 (m;  $=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{PSi}_3$  (352.7) Ber. C 57.90 H 9.43 P 8.78 Gef. C 57.68 H 9.58 P 8.58

- <sup>1)</sup> 36. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen; 35. Mitteil.: *R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray und F. Knoch*, *Angew. Chem.* **96**, 981 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 970 (1984).
- <sup>2)</sup> *R. Appel, C. Casser und F. Knoch*, *Chem. Ber.* **117**, 2693 (1984).
- <sup>3)</sup> *R. Appel und C. Casser*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 4109 (1984).
- <sup>4)</sup> *R. Appel, F. Knoch und H. Kunze*, *Angew. Chem.* **96**, 159 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 157 (1984).
- <sup>5)</sup> *E. Niecke und D. A. Wildbrecht*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 72.
- <sup>6)</sup> *M. Cair, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson und Ze-Min Xie*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 698.
- <sup>7)</sup> *E. Niecke, A. Seyer und D. A. Wildbrecht*, *Angew. Chem.* **93**, 687 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 675 (1981).
- <sup>8)</sup> *T. A. van der Knapp, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt*, *Tetrahedron* **40**, 991, 1984.
- <sup>9)</sup> *M. Regitz und F. Zurmühlen*, private Mitteilung.
- <sup>10)</sup> *W. Carruthers*, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 2nd. Ed., S. 202ff., Cambridge University Press 1978.
- <sup>11)</sup> *J. B. Miller*, *J. Org. Chem.* **24**, 560 (1959).

[346/84]