

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 37<sup>1)</sup>

## Zum Mechanismus der [2 + 4]-Cycloaddition an Phosphaalkene

Rolf Appel\*, Jürgen Menzel und Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 12. Dezember 1984

Das aus dem Chlorphosphaalken **1** durch Grignard-Reaktion herstellbare feste Arylphosphaalken **2** reagiert mit Cyclopentadien über eine [2 + 4]-Cycloaddition zum Bicyclohepten **3**. Die röntgenographische Strukturbestimmung von Edukt **2** und Produkt **3** beweist den stereochemisch einheitlichen Verlauf der Reaktion.

### Low Coordinated Phosphorus Compounds, 37<sup>1)</sup>

#### Contribution to the Mechanism of the [2 + 4]-Cycloaddition to Phosphaalkenes

The solid arylphosphaalkene **2**, which is prepared by Grignard reaction from the chlorophosphaalkene **1**, reacts with cyclopentadiene via [2 + 4]-cycloaddition to the bicycloheptene **3**. X-ray structure determinations of educt **2** and product **3** prove a stereochemically uniform course of the reaction.

Wie bereits mehrfach berichtet, ist die (p-p) $\pi$ -PC-Doppelbindung<sup>2)</sup> in der Lage, als En-Komponente bei Diels-Alder-Reaktionen zu reagieren<sup>3–13)</sup>. Der stereochemische Aspekt der Reaktion zwischen Phosphaalkenen und Dienen wurde bisher nur an cyclischen Phosphaalkenen untersucht<sup>11–13)</sup>.

Uns interessierte in diesem Zusammenhang vor allem, ob bei der Diels-Alder-Reaktion die Konfiguration an der PC-Doppelbindung erhalten bleibt, und somit ein konzertierter Reaktionsmechanismus zugrunde gelegt werden kann.

Zur Klärung dieser Frage war es notwendig, von einem kristallisierten Phosphaalken auszugehen, das am C-Atom unterschiedlich substituiert war, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt werden konnte und das noch bereit ist, mit Cyclopentadien eine [2 + 4]-Cycloaddition einzugehen. Phosphaalkene mit sehr sperrigen Resten am P-Atom, wie dem Tri-*tert*-butylphenyl- oder Mesitylrest, sind hierzu nicht mehr in der Lage.

Ein geeignetes Phosphaalken fanden wir in dem *P*-(4-*tert*-Butylphenyl)-C-phenyl-C-(trimethylsilyl)phosphaalken **2**, das über die Grignard-Reaktion nach Gl. (1) in guten Ausbeuten dargestellt werden konnte.

Die Reaktionslösung von **2** zeigte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 278.5$  und  $275.1$  im Verhältnis 1:10, die den bei Phosphaalkenen möglichen *E/Z*-Isomeren zuzuordnen sind<sup>2,14)</sup>. Das Isomere mit  $\delta = 275.1$  konnte durch Umkristallisieren aus *n*-Pantan in reiner Form isoliert werden; es erwies sich bei der Röntgenbeugungsanalyse als an der PC-Doppelbindung *E*-konfiguriert (Abb. 1).

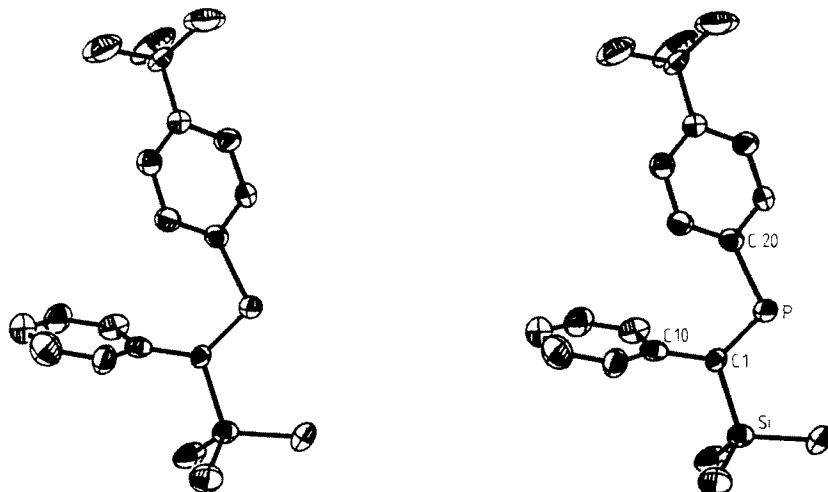
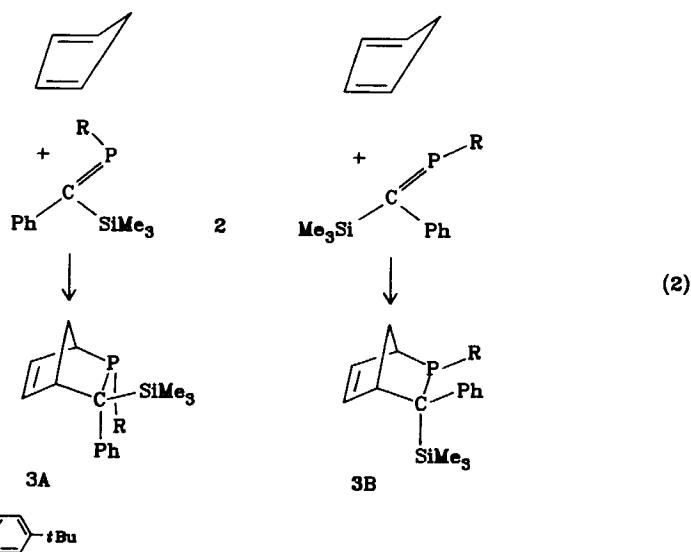
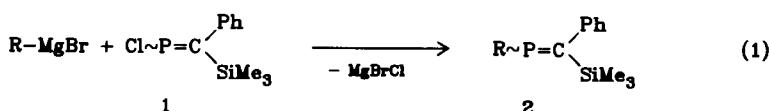


Abb. 1. Stereobild des Phosphaalkens 2 (Atomnumerierung von der systematischen Bezeichnung abweichend)



Bei der Umsetzung des *E*-Isomeren mit Cyclopentadien sind zwei Produkte denkbar, sofern die Anordnung an der PC-Doppelbindung konfigurationsstabil ist. Wird der

Trimethylsilyl-Gruppe die höchste Priorität zuerkannt, so war lediglich mit der Bildung der *exo*-Verbindung **3A** und (oder) dem *endo*-Produkt **3B** zu rechnen<sup>15)</sup>.

Die Reaktion zwischen **2** und Cyclopentadien setzt bereits bei ca. -30 °C ein. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch läßt sich bei tiefer Temperatur nur ein Phosphorprodukt nachweisen. Es wurde nach der Isolierung durch Röntgenbeugungsanalyse als Bicyclohepten in der *exo*-Konfiguration **3A** identifiziert (Abb. 2).

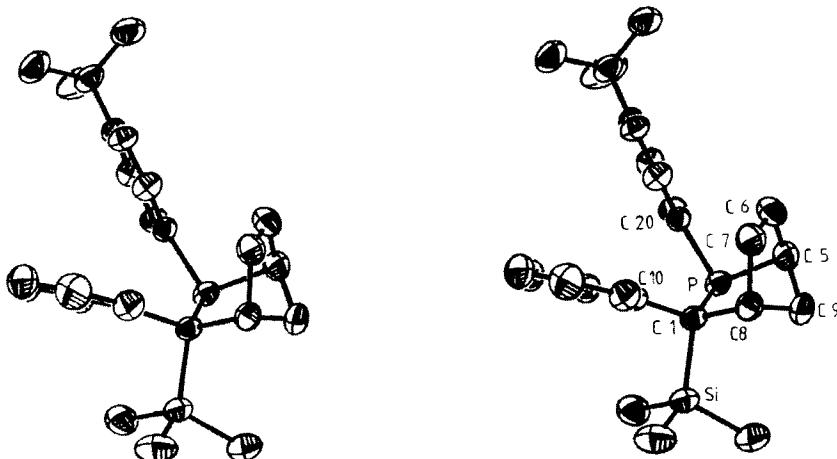


Abb. 2. Stereobild des Bicycloheptens **3A** (Atomnumerierung von der systematischen Bezeichnung abweichend)

Die [2 + 4]-Cycloaddition von Cyclopentadien an das Phosphaalken **2** verläuft somit stereochemisch einheitlich. Im Cycloadditionsprodukt **3** bleibt die ursprüngliche Konfiguration des Eduktes **2** erhalten. Dieser Befund steht im Einklang mit der Annahme eines unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie verlaufenden konzertierten Reaktionsmechanismus.

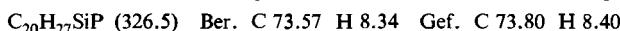
Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

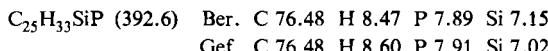
Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR-Spektren: <sup>31</sup>P-NMR: Varian CFT 20, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern; <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360, Bruker WH 90, TMS int.; <sup>13</sup>C-NMR: Varian FT 80 A, TMS int. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – Massenspektren: LKB 9000 S: UV-Spektrum: Varian Cary 17. – Mikroanalyse: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

**(4-*tert*-Butylphenyl)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**):** Zu einer Lösung von 9.1 g (40 mmol) **1**<sup>16)</sup> in 800 ml Pentan werden im Verlauf von 3 h bei -78 °C 9.5 g (40 mmol) titriertes Grignard-Reagenz<sup>17)</sup> in 200 ml Ether getropft. Über Nacht läßt man auf Raumtemp. kommen. Anschließend wird vom ausgefallenen Magnesiumhalogenid abfiltriert, vom Lösungsmittel be-

frei und aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (44%), Schmp. 57 °C (aus Pentan). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 275.1$  (s). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.3$  (d,  $J_{\text{PCSiCH}} = 1$  Hz, 9H; SiCH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 9H; CH<sub>3</sub>), 6.78 – 7.42 (m, 9H; Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.54$  (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 9.82$  Hz; SiC), 31.08 (s; CCH<sub>3</sub>), 34.58 (s; CCH<sub>3</sub>), 139.23 (d,  $J_{\text{PC}} = 58.76$ ; C1-PAr), 144.34 (d,  $J_{\text{PCC}} = 15.93$ ; C1-Ar), 152.34 (d,  $J_{\text{PCCCC}} = 1.63$ ; C4-PAr), 197.42 (d,  $J_{\text{PC}} = 71.26$ ; P=C), weitere Aromatensignale nicht zugeordnet. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ) = 224 nm (4.097). – MS (20 eV, 100 °C):  $m/e = 326$  (78%, M<sup>+</sup>), 311 (19, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 269 (78, M<sup>+</sup> – *t*Bu), 254 (39, 269 – CH<sub>3</sub>), 192 (100, 269 – Ph), 73 (58, SiMe<sub>3</sub>), 57 (14, *t*Bu).



**2-(4-*tert*-Butylphenyl)-3-phenyl-3-(trimethylsilyl)-2-phosphabicyclo[2.2.1]hept-5-en (3):** Zu einer Lösung von 3.3 g (10 mmol) 2 in 30 ml CHCl<sub>3</sub> gibt man 1.3 g (20 mmol, 100% Überschuß) Cyclopentadien und röhrt 3 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.84 g (47%), Schmp. 96 – 97 °C (aus Acetonitril). –  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9.2$  (s). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.05$  (s, 9H; SiCH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.63 – 2.4 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.95 – 4.02 (m, 2H; CH), 5.83 – 6.55 (m, 2H; =CH), 6.55 – 7.35 (m, 9H; Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.49$  (d,  $J_{\text{PCSiC}} = 6.14$  Hz; SiC), 31.14 (s; CCH<sub>3</sub>), 34.44 (s, CCH<sub>3</sub>), 43.16 (d,  $J_{\text{PCC}} = 1.91$ ; CH<sub>2</sub>), 44.07 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.74$ ; CH), 49.22 (d,  $J_{\text{PCC}} = 1.94$ ; CH), 49.57 (d,  $J_{\text{PC}} = 50.48$ ; PC), 130.89 (d,  $J_{\text{PC}} = 36.01$ ; C1-PAr), 141.89 (d,  $J_{\text{PCC}} = 5.33$ ; C1-Ar), 152.14 (d,  $J_{\text{PCCCC}} = 1.0$ ; C4-PAr), weitere Signale nicht zugeordnet. – MS (70 eV, 80 °C):  $m/e = 392$  (6%, M<sup>+</sup>), 377 (5, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 326 (19, M<sup>+</sup> – Cp), 311 (8, 326 – CH<sub>3</sub>), 269 (17, 326 – *t*Bu), 238 (25, 311 – SiMe<sub>3</sub>), 192 (31, 269 – Ph), 73 (100, SiMe<sub>3</sub>).



#### Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3

**2:** Geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung von 2 in *n*-Pentan gewonnen. 2 kristallisiert in Nadeln. Es wurde ein etwa  $0.4 \times 0.1 \times 0.1$  mm großer Kristall vermessen. Im Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 48^\circ$  wurden 9101 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 6407 Reflexe, davon 2915 mit  $F > 4\sigma(F)$ , „beobachtet“. Trikline Symmetrie,  $a = 638.0(4)$ ,  $b = 1344.6(6)$ ,  $c = 2391.4(11)$  pm,  $\alpha = 94.68(4)$ ,  $\beta = 94.19(4)$ ,  $\gamma = 91.95^\circ(4)$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ .  $V = 2037.4(18) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}} = 1.06$  g/cm<sup>3</sup> ( $2 \times \text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{PSi}$ ),  $Z = 4$ ,  $R = 0.085$ ,  $R_w = 0.070$ , 422 verfeinerte Parameter.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) durchgeführt. Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt,  $\omega$ -Scan mit 2.0 – 29.3°/min, Reflexbreite 1.2°. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Methylgruppen wurden als ideale Tetraeder verfeinert. Isotrope Wasserstoffatome, Wichtung der letzten Verfeinerung ( $R_w$ ) mit  $1/\sigma^2$ . Die *p-tert*-Butylgruppe eines der beiden Moleküle ist fehlgeordnet, so daß hier keine exakten Parameter und keine Methylwasserstoffe verfeinert werden können. Aus diesem Grund ist eine Verfeinerung über den erreichten  $R$ -Wert nicht möglich.

**3:** Geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus Acetonitril gewonnen. 3 kristallisiert in Prismen. Es wurde ein etwa  $0.3 \times 0.2 \times 0.1$  mm großer Kristall vermessen. Im Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 54^\circ$  wurden 6879 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 5072 Reflexe, davon 2984 mit  $F > 4\sigma(F)$ , „beobachtet“. Trikline Symmetrie,  $a = 831.3(3)$ ,  $b = 1207.8(7)$ ,  $c = 1343.6(6)$  pm,  $\alpha = 62.84(4)$ ,  $\beta = 76.92(3)$ ,  $\gamma = 86.16^\circ(4)$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ .  $V = 1168.1(11) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}} = 1.12$  g/cm<sup>3</sup> ( $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{PSi}$ ),  $Z = 2$ ,  $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.045$ , 271 verfeinerte Parameter, Durchführung der Strukturanalyse wie bei 2.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in 2. Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]
C(1) – P	165.2(7)	C(1) – P – C(20)	109.2(4)
C(1) – Si	189.1(8)	P – C(1) – C(10)	126.8(6)
P – C(20)	183.5(8)	P – C(1) – Si	117.7(4)
C(1) – C(10)	150.0(11)	Si – C(1) – C(10)	115.3(5)

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel in 3. Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]
P – C(1)	191.6(3)	C(1) – P – C(5)	90.3(1)
P – C(20)	183.6(3)	C(5) – P – C(20)	103.2(1)
C(1) – C(8)	158.6(3)	P – C(1) – C(8)	102.1(2)
C(1) – C(10)	152.1(5)	P – C(1) – C(10)	118.3(2)
C(1) – Si	193.5(3)	C(8) – C(1) – C(10)	113.8(2)
P – C(5)	190.1(3)	P – C(5) – C(9)	98.7(2)
C(5) – C(9)	152.3(4)	C(1) – P – C(20)	111.4(2)
C(8) – C(9)	153.2(6)	P – C(1) – Si	108.1(1)
C(5) – C(6)	150.7(5)	Si – C(1) – C(8)	110.5(2)
C(8) – C(7)	151.9(4)	Si – C(1) – C(10)	103.9(2)
C(6) – C(7)	131.9(5)	C(1) – C(8) – C(7)	109.0(2)
		P – C(5) – C(6)	109.4(3)
		C(6) – C(7) – C(8)	108.4(3)
		C(5) – C(6) – C(7)	109.1(3)

1) 36. Mitteil.: R. Appel und C. Casser, Chem. Ber. **118**, 3419 (1985).

2) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).

3) R. Appel und R. Zimmermann, Tetrahedron Lett. **24**, 3591 (1983), und dort zit. Literatur.

4) R. Appel, St. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch, Chem. Ber. **115**, 3610 (1982).

5) R. Appel, C. Casser und F. Knoch, Chem. Ber. **117**, 2693 (1984).

6) R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, Chem. Ber. **117**, 3151 (1984).

7) A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel und J. Navech, Tetrahedron Lett. **24**, 1975 (1983).

8) Th. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **39**, 3189 (1983).

9) Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **40**, 991 (1984).

10) J.-M. Alcaraz und F. Mathey, Tetrahedron Lett. **25**, 207 (1984).

11) H. D. Hausen und G. Weckler, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 628 (1984).

12) Y. Y. C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, Phosphorus Sulfur **18**, 453 (1983).

13) J. Högel, A. Schmidpeter und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **116**, 549 (1983).

14) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Chem. Lett. **1983**, 1653.

15) J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., S. 119, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo 1977.

16) R. Appel und A. Westerhaus, Angew. Chem. **92**, 578 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 556 (1980).

17) H. Gilman, E. A. Zoellner und J. B. Vichney, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1576 (1929).

[362/84]