

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 10 · SEITE 2915–3212

Dieses Heft wurde am 3. Oktober 1986 ausgegeben.



Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 51¹⁾

Reaktionen von 1,2-Dicarbonyldichloriden mit Tris(trimethylsilyl)phosphan zu Isophosphindolen

Rolf Appel, Carl Casser, Falk Knoch und Bärbel Niemann*

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

Eingegangen am 10. April 1986

Tris(trimethylsilyl)phosphan (**1**) reagiert mit cyclischen 1,2-Dicarbonyldichloriden **2a–d** zu den acylsubstituierten Phosphaalkenen **4a–d** (Isophosphindolen). Die Umsetzung von Phthaloyldichlorid (**2d**) mit **1** führt über eine [2 + 2]-Cycloaddition zum 1,2-Diphosphetan **5**, dessen Struktur durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert ist.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 51¹⁾

Isophosphindoles from 1,2-Dicarbonyl Dichlorides and Tris(trimethylsilyl)phosphane

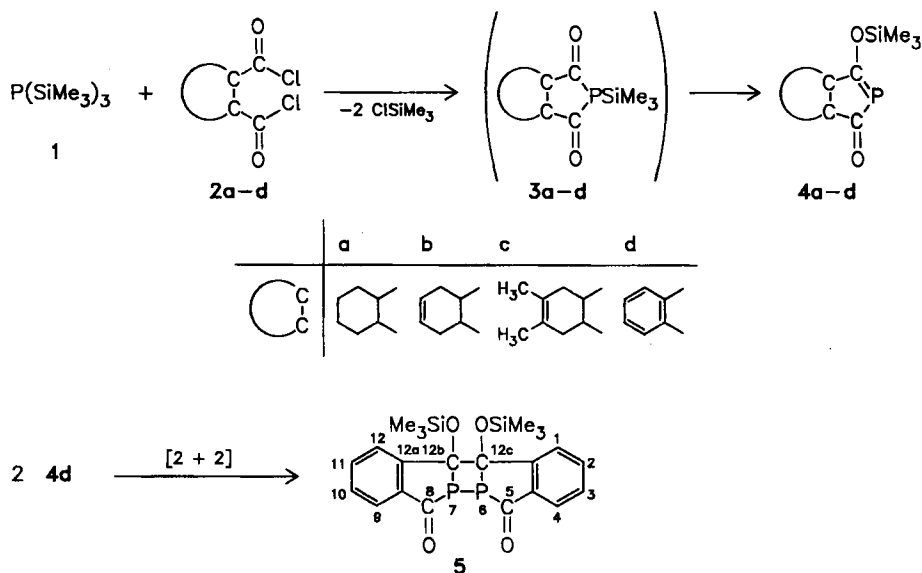
Acyl-substituted phosphaaalkenes **4a–d** (isophosphindoles) are synthesized by the reaction of tris(trimethylsilyl)phosphane (**1**) with cyclic 1,2-dicarbonyl dichlorides **2a–d**. Phthaloyl dichloride (**2d**) reacts with **1** via [2 + 2]-cycloaddition to form the 1,2-diphosphetane **5**, the structure of which is confirmed by X-ray analysis.

Wie vorangegangene Untersuchungen zeigten, können Bis(trimethylsilyl)-phosphane^{2,3,4)} oder Dilithiophosphane⁵⁾ mit cyclischen 1,2-Dicarbonyldichloriden aufgrund ihrer Bifunktionalität zwei unterschiedliche Reaktionswege eingehen. Neben der intramolekularen wurde auch eine intermolekulare Disubstitution beobachtet.

Chem. Ber. **119**, 2915–2920 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986
0009–2940/86/1010–2915 \$ 02.50/0

Wird nun Tris(trimethylsilyl)phosphan⁶⁾ (1) mit cyclischen 1,2-Dicarbonyldichloriden **2a–d** umgesetzt, so erhält man nach zweifacher Chlortrimethylsilan-Abspaltung und anschließender Silatropie einheitlich die cyclischen Phosphaalkene **4a–d**. Die dabei wahrscheinlich primär entstehenden Cyclophosphane **3a–d** konnten auch bei tiefen Temperaturen ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



Die Struktur von **4a–d** ergibt sich aus den NMR-Spektren (Tab. 1). Die ³¹P-NMR-Signale liegen in dem für acylsubstituierte Phosphaalkene charakteristischen Bereich⁷⁾, und die ¹³C-Signale zeigen die für sp²-hybridisierte Methylen- und Carbonylkohlenstoffatome deutliche Tieffeldverschiebung. Weitere Informationen liefern die IR-Spektren, wobei die C=O-Valenzschwingungen als intensivste Banden erscheinen.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **4a–d** (Aufnahmebedingungen im exp. Teil)

	³¹ P{ ¹ H}-NMR δ [ppm]	¹³ C{ ¹ H}-NMR ^{a)} δ [ppm] P–C=O (d)	¹³ C{ ¹ H}-NMR ^{a)} δ [ppm] P=C (d) ^{b)}	IR [cm ⁻¹] C=O
4a	106.8	239.1 (58.4)	230.5 (57.0)	1660
b	109.2	238.9 (59.6)	231.4 (56.7)	1680
c	109.7	239.3 (59.9)	231.4 (57.8)	1670
d	71.7			

^{a)} In Klammern Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz. – ^{b)} Eine einheitliche Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich.

Im Gegensatz zu **4a–c**, die monomer vorliegen und weder durch Bestrahlung noch durch Wärme dimerisieren, führte die Umsetzung von Phthaloyldichlorid

(2d) mit **1** über die monomere Verbindung **4d** unter Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zum 1,2-Diphosphetan **5**. Derartige [2 + 2]-Cycloadditionen wurden bereits bei anderen Phosphaalkenen beobachtet^{8,9)}.

Wie die Verfolgung der Reaktion bei tiefer Temperatur durch ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigte, ist **4d** nur bis -20°C stabil. Beim Aufwärmen verschwindet das Signal bei 72 ppm, während das von **5** bei -42 ppm erscheint. Die spektroskopischen Daten (³¹P, ¹H, IR, MS) stimmen überein mit den Daten des von *Markovskii* auf gleichem Wege dargestellten Produktes¹⁰⁾. Während der Autor eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung postulierte, konnten wir aufgrund der Röntgenstrukturanalyse eine PP-Sequenz nachweisen (Abb. 1).

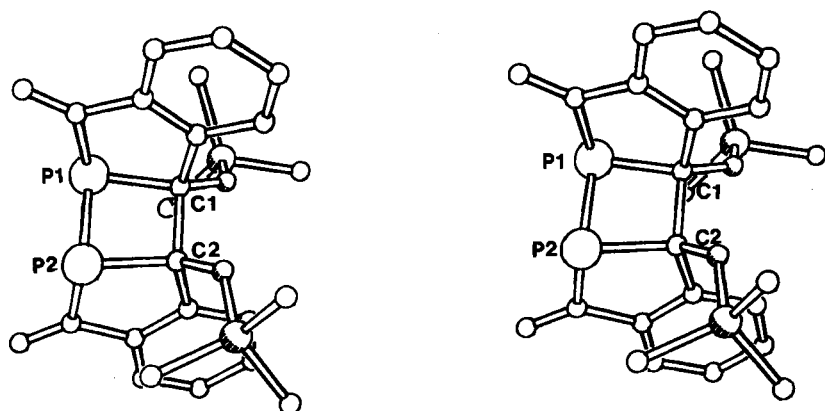


Abb. 1. Stereobild von **5** mit Indizierung der Atome

Wie aus dem Stereobild zu entnehmen ist, sind die Substituenten des 1,2-Diphosphetanringes paarweise *trans* angeordnet, so daß das Molekül eine zweizählige Drehachse enthält. Der Vierring weist eine Faltung entlang der CP-Achse von 156,9° auf. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel von **5**. Standardabweichungen in Klammern

Abstände	[pm]	Winkel [°]	
P1—P2	222.6 (1)	C1—P1—P2	79.3 (1)
P1—C1	191.5 (3)	P1—C1—C2	98.4 (2)
P2—C2	191.6 (4)	P2—C2—C1	98.3 (2)
C1—C2	158.1 (5)	P1—P2—C2	79.3 (1)

Die NMR-Spektren (¹³C, ³¹P, ¹H) zeigen nur die Hälfte der Signale, was mit der symmetrischen Struktur von **5** in Einklang steht. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Signal der sauerstoffgebundenen Trimethylsilylgruppe bei -0.31 ppm. Diese Hochfeldverschiebung ist darauf zurückzuführen, daß sich die Silylgruppen im abschirmenden Bereich oberhalb der Phenylringe befinden.

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: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20 und FT 80A, 85% H_3PO_4 extern; ^1H -NMR: Varian EM 360 und EM 390, TMS int.; ^{13}C -NMR: Varian FT 80A, TMS int.; einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. — IR: Perkin-Elmer Typ 457. — MS: LKB 9000 S. — Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der acylsubstituierten Phosphaalkene 4a–c: Zu einer Lösung von 10 mmol **1** in 30 ml n-Pentan werden bei 0°C innerhalb 4 h 10 mmol **2a–c** in 10 ml Ether getropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile wird aus n-Pentan umkristallisiert.

3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-3-(trimethylsilyloxy)-1H-isophosphindol-1-on (4a): Ausb. 1.5 g (62%), Schmp. 70°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 106.8$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (s, 9H; SiCH_3), 1.9–2.9 (m, 10H; CH_2 und CH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.9$ (d, $J_{\text{PCOSiC}} = 5.1$ Hz; SiC), 25.2 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 5.1$, 2C; CH_2), 27.4 (d, $J_{\text{PCCC}} = 8.8$, 2C; CH_2), 55.3 (d, $J_{\text{PCC}} = 9.3$, CH), 61.9 (d, $J_{\text{PCC}} = 4.3$; CH), 230.5 (d, $J_{\text{PC}} = 56.7$), 239.1 (d, $J_{\text{PC}} = 58.4$). — IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O). — MS (20 eV, 85°C): $m/z = 242$ (M^+), 241 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 169 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$), 73 (SiMe_3).

3a,4,7,7a-Tetrahydro-3-(trimethylsilyloxy)-1H-isophosphindol-1-on (4b): Ausb. 1.4 g (58%), Schmp. 77°C (Zers.-P.). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 109.2$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.42$ (s, 9H; SiCH_3), 2.0–3.1 (m, 6H; CH_2 und CH), 5.8 (s br., 2H; =CH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.9$ (d, $J_{\text{PCOSiC}} = 5.1$ Hz; SiC), 25.9 (s, CH_2), 27.9 (s, CH_2), 51.5 (d, $J_{\text{PCC}} = 10.4$; CH), 57.3 (d, $J_{\text{PCC}} = 4.0$; CH), 126.6 (s, =C), 127.2 (s, =C), 231.3 (d, $J_{\text{PC}} = 56.7$), 238.9 (d, $J_{\text{PC}} = 59.6$). — IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=O). — MS (40 eV, 80°C): $m/z = 240.0735$ (M^+ ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PSi} = 240.0735$).

3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethyl-3-(trimethylsilyloxy)-1H-isophosphindol-1-on (4c): Ausb. 1.8 g (67%), Schmp. 120°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 109.7$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 9H; SiCH_3), 1.55 (s, 6H; CH_3), 1.95–2.38 (m, 6H, CH_2 und CH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (d, $J_{\text{PCOSiC}} = 5.2$ Hz; SiC), 19.0 (s, CH_3), 31.7 (s, CH_2), 33.8 (s, CH_2), 51.6 (d, $J_{\text{PCC}} = 10.2$; CH), 58.2 (d, $J_{\text{PCC}} = 4.0$; CH), 126.0 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 9.9$; =C), 128.9 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 16.1$; =C), 231.4 (d, $J_{\text{PC}} = 57.8$), 239.3 (d, $J_{\text{PC}} = 59.9$). — IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV, 80°C): $m/z = 268.1058$ (M^+ ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PSi} = 268.1059$).

12b,12c-Dihydro-12b,12c-bis(trimethylsilyloxy)[1,2]diphosphato[1,4-a:2,3-a']diisophosphindol-5,8-dion (5): Die Darstellung erfolgt analog zu **4a–c** aus 10 mmol **2d** und 10 mmol **1**; Ausb. 1.0 g (85%), Schmp. 165°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -42.0$ (s). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -0.31$ (s, 18H; SiCH_3), 7.5–8.3 (m, 8H; Ph). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (pt, $J_{\text{PCOSiC}} + J_{\text{PPCOSiC}} = 4.0$ Hz; SiC), 90.5 (pt, $J_{\text{PC}} + J_{\text{PPC}} = 2.6$; COSi), 122.7 (s, C(H)-Ar), 129.4 (s, C(H)-Ar), 131.2 (s, C(H)-Ar), 133.7 (s, C(H)-Ar), 137.7 (pt, $J_{\text{PCC}} + J_{\text{PPCC}} = 12.7$; CCOSi), 155.3 (s, CCO), 213.6 (pt, $J_{\text{PC}} + J_{\text{PPC}} = 33.6$; C=O). — IR (KBr): 1685 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (472.4) Ber. C 55.94 H 5.55 P 13.11 Si 11.89

Gef. C 55.80 H 5.55 P 13.10 Si 11.80

Molmasse 502 (kryoskop. in Benzol; 472 (MS))

Röntgenstrukturdaten von 5 ($C_{22}H_{26}O_4P_2Si_2$)⁽¹¹⁾: Die Plättchen wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung von **5** in Pentan gewonnen; Einkristall mit den Maßen $0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$. **5** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterkonstanten $a = 1479.7(6)$, $b = 1886.7(8)$, $c = 1778.8(9) \text{ pm}$. $V = 4965.9(40) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $d_r = 1.26 \text{ g/cm}^3$, $Z = 8$.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3 m) wurden bei Raumtemperatur im Bereich $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ 17829 Reflexe gemessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Asymmetrischer Datensatz mit 4375 intensitätsgemittelten Reflexen, davon 2463 mit $F > 6\sigma(F)$. Die Wasserstoffatome gingen in berechneten Positionen mit fixiertem *U*-Wert in die Verfeinerung ein. Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 289 Parametern gegen 0.035 ($R_w = 0.048$). Atomkoordinaten in Tab. 3.

Tab. 3. Koordinaten der Nichtwasserstoffatome von **5**

atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	2985(1)	2855(1)	798(1)	39(1)*
P(2)	2837(1)	3998(1)	1085(1)	45(1)*
C(1)	1938(2)	2824(2)	1430(2)	31(1)*
C(2)	1690(2)	3639(2)	1410(2)	34(1)*
C(3)	3743(2)	2634(2)	1622(2)	44(1)*
O(3)	4559(2)	2596(2)	1580(2)	75(1)*
C(4)	2356(3)	4207(2)	116(2)	50(2)*
O(4)	2805(2)	4414(1)	-401(1)	77(1)*
O(1)	1200(1)	2415(1)	1190(1)	37(1)*
Si(1)	1091(1)	1565(1)	973(1)	48(1)*
C(16)	2092(3)	1232(2)	453(2)	72(2)*
C(17)	81(3)	1536(3)	367(3)	86(2)*
C(18)	915(3)	1029(2)	1839(2)	88(2)*
O(2)	1321(2)	3859(1)	2099(1)	42(1)*
Si(2)	1596(1)	4470(1)	2724(1)	46(1)*
C(26)	749(3)	4353(2)	3467(2)	75(2)*
C(27)	2751(3)	4329(2)	3107(2)	73(2)*
C(28)	1512(4)	5358(2)	2288(3)	80(2)*
C(15)	3540(3)	2333(2)	2999(2)	56(2)*
C(14)	2966(3)	2233(2)	3587(2)	67(2)*
C(13)	2047(3)	2304(2)	3493(2)	60(2)*
C(12)	1686(3)	2489(2)	2809(2)	44(1)*
C(11)	2267(2)	2599(2)	2205(2)	33(1)*
C(10)	3191(2)	2516(2)	2303(2)	37(1)*
C(25)	810(4)	4200(2)	-498(3)	70(2)*
C(24)	-88(4)	4076(2)	-417(3)	88(2)*
C(23)	-449(3)	3841(2)	261(2)	78(2)*
C(22)	104(3)	3699(2)	854(2)	53(2)*
C(21)	1028(3)	3807(2)	781(2)	38(1)*
C(20)	1380(3)	4069(2)	113(2)	46(2)*

- ¹⁾ 50. Mitteilung: R. Appel und R. Moors, *Angew. Chem.* **98**, 570 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 567 (1986).
- ²⁾ R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115**, 1617 (1982).
- ³⁾ R. Appel, J. Hünnerbein und F. Knoch, *Angew. Chem.* **95**, 63 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 61 (1983).
- ⁴⁾ R. Appel und S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 123 (1984).
- ⁵⁾ K. Issleib, Kr. Mohr und H. Sonnenschein, *Z. Anorg. Chem.* **408**, 266 (1974).
- ⁶⁾ G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.* **108**, 2484 (1975).
- ⁷⁾ G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- ⁸⁾ G. Becker, W. Becker und O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* **14**, 267 (1983).
- ⁹⁾ G. Becker, J. Härer, G. Uhl und H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **520**, 120 (1985).
- ¹⁰⁾ L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban und S. V. Iksanova, *Zh. Obshch. Khim.* **52**, 2796 (1983).
- ¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51926, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[72/86]