

Notizen

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 56¹⁾

Valenzisomerisierung eines 3,4-Diphospha-1,5-hexadiins zu einem 3,4-Bis(phosphamethylen)-1-cyclobuten

Rolf Appel*, Volker Winkhaus und Falk Knoch

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

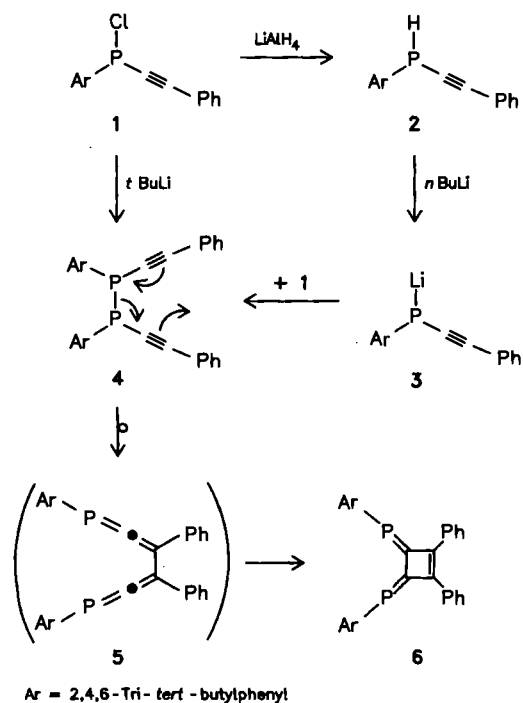
Eingegangen am 7. Oktober 1986

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 56¹⁾. — Valence Isomerisation of a 3,4-Diphospha-1,5-hexadiene with Formation of a 3,4-Bis(phosphamethylene)-1-cyclobutene

Reaction of ethynylphosphane **1** with BuLi leads to 3,4-diphospha-1,5-hexadiene **4**, which undergoes valence isomerisation to 3,4-bis(phosphamethylene)-1-cyclobutene **6**. The structure of **6** has been confirmed by X-ray structure determination.

Bei pericyclischen Reaktionen unter Beteiligung von PC-Doppelbindungen wie [2 + 2]-Cycloadditionen^{2,3)}, Diels-Alder-Reaktionen⁴⁾ und Cope-Umlagerungen^{5,6)} erfolgt weitgehend ein Übergang von zweifach koordiniertem Phosphor in die stabilere dreifach koordinierte Form. Die inverse Valenzisomerisierung von dreifach zum zweifach koordinierten Phosphor an Diphosphanen konnte bislang lediglich bei einem sterisch gehinderten Diphosphan beobachtet werden⁷⁾.

Wir berichten hier über ein weiteres Beispiel dieser Valenzisomerisierung durch Cope-Umlagerung, das die mehrfach von uns beschriebene erstaunliche Übereinstimmung zwischen PC- und CC-Doppelbindungen erneut unterstreicht.



Die Umsetzung von Chlor(phenylethynyl)(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (**1**) mit *tert*-Butyllithium oder der lithiierten Verbindung **3** bei -70°C führt zum 3,4-Diphospha-1,5-hexadiin **4**, das nahezu diastereomerenrein gebildet wird und ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch sein Signal bei $\delta = -41$ charakterisiert wird. Oberhalb 10°C reagiert **4**, das bisher nicht isoliert werden konnte, zum 3,4-Bis(phosphamethylen)-1-cyclobuten **6** weiter, dessen ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 170$ liegt und dessen röntgenographisch bestimmte Struktur Abb. 1 zeigt.

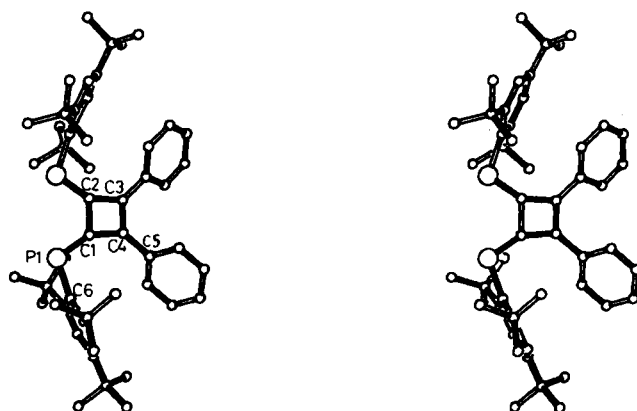


Abb. 1. Struktur und Atomnumerierung von **6**

Der Reaktionsschritt von **4** nach **6** entspricht völlig der bekannten Darstellung von 3,4-Bis(methylen)cyclobutenen aus 1,5-Hexadiinen durch thermische Isomerisierung⁸⁻¹⁰⁾.

Überträgt man die hieran entwickelten mechanistischen Vorstellungen auf die Bildung von **6**, so geht das 3,4-Diphospha-1,5-hexadiin zunächst Cope-Umlagerung zum 1,6-Diphosphahexatetraen **5** ein, das durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition zum Cyclobuten **6** führt^{8,9)}. Allerdings konnten Hexatetraene wie auch **5** als Zwischenstufen weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden, so daß ein Einstufenmechanismus, der durch eine π -Orbitalwechselwirkung der in günstiger Lage gegenüberliegenden inneren Alkin-C-Atome eingeleitet wird¹⁰⁾, von uns nicht ausgeschlossen werden kann.

Während reine Carba-hexadiene teilweise erst bei Temperaturen $> 350^{\circ}\text{C}$ umlagern, wandelt sich das 3,4-Diphospha-1,5-hexadiin **4** bereits bei 10°C in das Cyclobuten **6** um. Ursache für die erhöhte Reaktivität von **4** ist vermutlich die energiereiche, durch die sterischen Tri-*tert*-butylphenyl-Reste gespannte PP-Bindung. Die hohe thermische Belastbarkeit von **6** ($> 200^{\circ}\text{C}$) wie auch der kohlenstoffanalogen Vertreter resultiert aus dem 2π -aromatischen Cha-

rakter dieser Verbindungsklasse. Wie die Röntgenstruktur von **6** (Abb. 1) zeigt, liegen die P-Atome in der Ebene des planaren Vierlings und weisen bezüglich der PC-Doppelbindungen *E,E*-Konfiguration auf.

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

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. — NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20, 85proz. H_3PO_4 ext.; ^{13}C -NMR: Varian FT 80 A, Bruker WH 90, Bruker AM 200, CDCl_3 int.; ^1H -NMR: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker AM 200, TMS ext.; einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. — IR: Perkin-Elmer Typ 457. — MS: AE I MS-50. — Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, 5480 Remagen.

Chlor(phenylethynyl)(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (1): Zu 3.25 g (10 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylbromid in 13 ml Tetrahydrofuran werden bei -70°C 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Es wird 15 min gerührt und dann die Lösung von 2.03 g (10 mmol) Dichlor(phenylethynyl)phosphan in 5 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Man rührt erneut 30 min, erwärmt auf Raumtemp. und engt die rotbraune Lösung i. Vak. ein. Nach Zugabe von Hexan und Abfiltrieren des Niederschlags wird das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt und bei -5°C zur Kristallisation gebracht. Nach erneutem Umkristallisieren aus Hexan erhält man hellgelbe Kristalle. Ausb. 2.23 g (54%), Schmp. 104°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 40.3$ (s). — ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.58$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.94 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 7.50–7.65 (m, 5H, Ph), 7.72 (d, $J_{\text{HCCP}} = 3$ Hz, 2H, *m*-ArH). — MS (200°C, 70 eV): m/z (%) = 412 (4, M^+), 397 (0.5, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 377 (12, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 355 (8, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 57 (100, $t\text{Bu}^+$). — IR (KBr): 2160 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{ClP}$ (413.0) Ber. C 75.62 H 8.30 P 7.50

Gef. C 75.63 H 8.27 P 7.50

(Phenylethynyl)(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (2): Zu einer Suspension von 0.30 g (8.0 mmol) LiAlH_4 in 30 ml Ether werden bei 0°C 4.13 g (10 mmol) **1**, gelöst in 10 ml Ether, getropft. Es wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden bei 0°C hintereinander ca. 30 ml H_2O und 5 ml verd. Salzsäure zugetropft. Die Etherphase wird dekantiert, zweimal mit H_2O gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Dann wird die Lösung i. Vak. konzentriert und bei -5°C zur Kristallisation gebracht. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 3.10 g (82%), Schmp. 105°C . — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -103.1$ (d, $J_{\text{PH}} = 247$ Hz). — ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.54$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.89 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 6.10 (d, $J_{\text{HP}} = 247$, PH), 7.48 (m, 5H, Ph), 7.68 (d, $J_{\text{HCCP}} = 2$, 2H, *m*-ArH). — MS (200°C, 70 eV): m/z (%) = 378 (18, M^+), 377 (19, $\text{M}^+ - \text{H}$), 363 (8, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 321 (8, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 57 (100, $t\text{Bu}^+$). — IR (KBr): 2175 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2420 (PH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{P}$ (378.5) Ber. C 82.50 H 9.32 Gef. C 82.75 H 9.28

1,2-Diphenyl-3,4-bis[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphiniden]-1-cyclobuten (6): Zu einer Lösung von 4.13 g (10 mmol) **1** in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei -70°C 9.33 ml (14 mmol) einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemp. erhält man eine orangefarbene Lösung, die noch 30 min gerührt wird. Anschließend wird i. Vak. eingengt, mit Hexan aufgenommen und der Niederschlag abfiltriert. Die Hexanlösung wird auf ein kleines Volumen eingengt und bei -5°C zur Kristallisation gebracht. Es fallen gelbe Kristalle aus, die erneut aus

Ether umkristallisiert werden und dabei Spuren an Ether einschließen. Ausb. 2.04 g (54%), Schmp. $240\text{--}243^\circ\text{C}$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 170.5$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.7$ (s, *p*- CH_3), 33.3

Tab. 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in **6**. Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände [pm]		Bindungswinkel [°]	
P1—C1	169.0(8)	C1—P1—C6	105.5(3)
C1—C2	153.5(8)	P1—C1—C4	147.3(4)
C1—C4	146.7(10)	P1—C1—C2	124.8(4)
C3—C4	138.0(9)	C2—C1—C4	87.2(5)
P1—C6	186.1(6)	C1—C4—C3	92.5(5)
C4—C5	147.2(8)	C1—C4—C5	133.6(6)
		C3—C4—C5	133.7(7)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **6**

atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	3184(1)	5753(1)	63(1)	46(1)*
P(2)	3938(1)	5067(1)	2000(1)	42(1)*
C(1)	2746(4)	4979(5)	376(3)	39(3)*
C(2)	3077(4)	4686(4)	1237(4)	39(3)*
C(3)	2329(4)	4160(4)	966(4)	38(3)*
C(4)	2021(4)	4434(4)	193(4)	40(3)*
C(15)	2594(4)	5553(4)	-1592(4)	41(3)*
C(14)	1966(4)	5620(4)	-2364(4)	46(4)*
C(13)	1224(4)	6068(4)	-2583(4)	45(3)*
C(12)	1162(5)	6502(5)	-1991(4)	48(3)*
C(11)	1742(4)	6491(4)	-1213(4)	38(3)*
C(10)	2445(4)	5939(5)	-995(4)	44(3)*
C(16)	563(5)	6092(4)	-3458(4)	49(3)*
C(17)	454(9)	5191(11)	-3825(8)	95(5)
C(18)	845(9)	6714(9)	-3900(7)	77(4)
C(19)	-247(9)	6508(9)	-3542(8)	86(5)
C(17')	358(31)	6908(31)	-3669(27)	119(15)
C(18')	78(16)	5192(18)	-3728(14)	54(8)
C(19')	1076(23)	6165(25)	-4027(21)	101(11)
C(30)	1561(5)	7078(5)	-645(4)	49(4)*
C(31)	1134(6)	6566(6)	-270(5)	76(5)*
C(32)	2341(6)	7508(6)	11(5)	71(4)*
C(33)	1014(6)	7834(6)	-1077(5)	79(5)*
C(35)	3389(5)	5085(5)	-1447(4)	54(4)*
C(36)	4146(5)	5691(7)	-971(5)	76(4)*
C(37)	3408(5)	4847(7)	-2218(5)	75(5)*
C(38)	3504(6)	4206(5)	-1001(5)	73(5)*
C(25)	3498(4)	5319(4)	3212(4)	39(3)*
C(24)	3365(4)	5016(5)	3816(4)	54(3)*
C(23)	3577(4)	4188(5)	4164(4)	54(3)*
C(22)	3990(5)	3665(5)	3868(4)	51(3)*
C(21)	4167(4)	3888(5)	3256(3)	39(3)*
C(20)	3861(4)	4710(5)	2897(3)	39(3)*
C(26)	3406(5)	3919(5)	4814(4)	65(4)*
C(27)	3644(11)	2919(12)	5068(10)	87(6)
C(28)	3929(10)	4501(10)	5559(9)	73(5)
C(29)	2494(11)	4026(13)	4560(10)	100(6)
C(27')	2707(20)	4522(20)	4838(18)	107(10)
C(28')	3075(21)	3032(24)	4722(19)	117(11)
C(29')	4264(19)	4142(21)	5599(17)	115(10)
C(40)	4676(4)	3252(4)	3046(4)	47(3)*
C(41)	5347(6)	3718(6)	2932(6)	79(5)*
C(42)	4122(6)	2746(7)	2291(6)	82(5)*
C(43)	5126(7)	2590(7)	3695(6)	91(5)*
C(45)	3245(5)	6272(5)	2935(4)	57(4)*
C(46)	3000(8)	6769(7)	3474(7)	97(6)*
C(47)	3947(8)	6789(7)	2901(8)	109(7)*
C(48)	2480(7)	6295(7)	2112(6)	106(6)*
C(55)	2059(5)	3569(7)	2042(4)	70(4)*
C(54)	1799(7)	2915(9)	2367(6)	95(5)*
C(53)	1489(7)	2171(10)	1957(8)	117(7)*
C(52)	1428(7)	2078(7)	1222(7)	102(6)*
C(51)	1691(5)	2721(5)	898(5)	67(4)*
C(50)	2022(4)	3487(5)	1325(4)	49(3)*
C(65)	505(5)	4273(5)	-448(4)	54(3)*
C(64)	-240(5)	4211(6)	-1107(5)	70(4)*
C(63)	-291(6)	4167(7)	-1841(5)	82(5)*
C(62)	405(6)	4153(6)	-1918(4)	73(4)*
C(61)	1177(5)	4225(5)	-1265(4)	58(4)*
C(60)	1233(4)	4299(4)	-523(4)	44(3)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor

(t, *o*-CH₃), 35.2 (s, *p*-CCH₃), 38.4 (s, *o*-CCH₃), 121.9–154.8 (Ph, Ar), 155.3 (t, ²J_{CCP} = ³J_{CCCP} = 6 Hz, P=CC), 176.3 (dd, ¹J_{CP} = 16, ²J_{CCP} = 11, P=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (s, 18H, *p*-tBu), 1.58 (s, 36H, *o*-tBu), 6.51–7.02 (10H, Ph), 7.38 (s, 4H, *m*-ArH). – MS (180°C, 40 eV): *m/z* (%) = 754 (100, M⁺), 739 (5, M⁺ – Me), 697 (52, M⁺ – tBu), 57 (36, tBu⁺).

C₅₂H₆₈P₂ (755.1) Ber. C 82.72 H 9.08 P 8.20
Gef. C 82.17 H 9.08 P 8.21

Röntgenstrukturanalyse¹¹⁾ von **6**: Einkristalle wurden durch Abkühlen einer bei 35°C gesättigten Lösung von **6** in Ether gewonnen. Es wurde ein 0.5 × 0.4 × 0.2 mm³ großer Kristall vermessen. **6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit den Gitterkonstanten *a* = 1838.6(13), *b* = 1525.5(6), *c* = 1917.5(8) pm, β = 117.87°(5). *V* = 4754.5(53) · 10⁶ pm³, *d* = 1.05 g/cm³, *Z* = 4.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m) wurden im Bereich 3° < 2Θ < 54° 14733 Reflexe gemessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan mit 2.0 bis 29.3°/min, Reflexbreite 1.0°). Bei einem asymmetrischen Datensatz von 10384 Reflexen wurden 3794 Reflexe mit *F* > 4σ(*F*) als beobachtet eingestuft. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und eine anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome durchgeführt. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppen verfeinert. Die Wichtung der letzten Verfeinerung erfolgte mit 1/σ². Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 519 Parametern gegen 0.122 (*R*_w = 0.086). Ein besserer Übereinstimmungsfaktor

(*R*-Wert) konnte wegen einer starken Fehlordnung beider *p*-tert-Butylgruppen nicht erhalten werden. Besetzungsfaktoren der *p*-tert-Butylgruppen: C(17–19): 0.70(1), C(17'–19'): 0.30(1); C(27–29): 0.58(1), C(27'–29'): 0.42(1).

CAS-Registry-Nummern

1: 106192-67-0 / 2: 106192-68-1 / 6: 106192-69-2 / 2,4,6-Tri-tert-butylphenylbromid: 3975-77-7 / Dichlor(phenylethynyl)phosphan: 13891-80-0

¹⁾ 55. Mitteilung: R. Appel, J. Kochta, F. Knoch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 131.

²⁾ G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 35.

³⁾ R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2693.

⁴⁾ R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 814.

⁵⁾ R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 936; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 873.

⁶⁾ R. Appel, J. Hünnerbein, F. Knoch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 61.

⁷⁾ R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 125.

⁸⁾ *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/4, S. 70, Thieme, Stuttgart 1971.

⁹⁾ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 1045, McGraw Hill, Hamburg 1977.

¹⁰⁾ W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 342.

¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52073, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[239/86]