

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VIER- UND FÜNFGLEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLLEN, XL. Kationische und Diastereomere Neutrale Pyridylketonderivate des Hexakoordinierten Phosphors

Thomas Von Criegern^a; Alfred Schmidpeter^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München,

To cite this Article Von Criegern, Thomas and Schmidpeter, Alfred(1979) 'VIER- UND FÜNFGLEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLLEN, XL. Kationische und Diastereomere Neutrale Pyridylketonderivate des Hexakoordinierten Phosphors', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 3, 305 — 308

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077485

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077485>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VIER- UND FÜNFGLIEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLLEN, XL¹ Kationische und Diastereomere Neutrale Pyridylketonderivate des Hexakoordinierten Phosphors

THOMAS VON CRIEGERN und ALFRED SCHMIDPETER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Received March 5, 1979)

2,2'-Dipyridyl ketone **4a**, 2-benzoyl pyridine **4b**, and pyridine-2-aldehyde **4c** coordinate by N and O to the chlorospiro-phosphorane **1**, substitute the chloride and give tricyclications **6** of hexacoordinate phosphorus. Nucleophilic attack of trimethyl phosphite at the carbonyl center and loss of methyl chloride converts them to the neutral sixcoordinate diastereomeric species **7**. From the coalescence temperature of their ¹H-NMR signals ΔG^\ddagger for the interconversion of the diastereomers is estimated to 18 kcal mol⁻¹.

Die Bildung bemerkenswert stabiler Kationen **3** des hexakoordinierten Phosphors^{2,3} bei der Reaktion des Bis(brenzkatechyl)chlorophosphorans **1** mit 2,2'-Dipyridin **2** veranlaßte uns, die Umsetzung mit 2,2'-Dipyridylketon **4a** zu wiederholen. Sie sollte zeigen, ob sich die Hexakoordination des

Phosphors auch in einem Sechsringchelat **5** vergleichbar stabilisieren läßt. Dipyridylketon (DPK) bildet mit Metall(II)-halogeniden zahlreiche Komplexe⁴ M(DPK)₂Hal₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu), in denen der Ligand über seine beiden Stickstoffatome an das Metall koordiniert ist. Bei

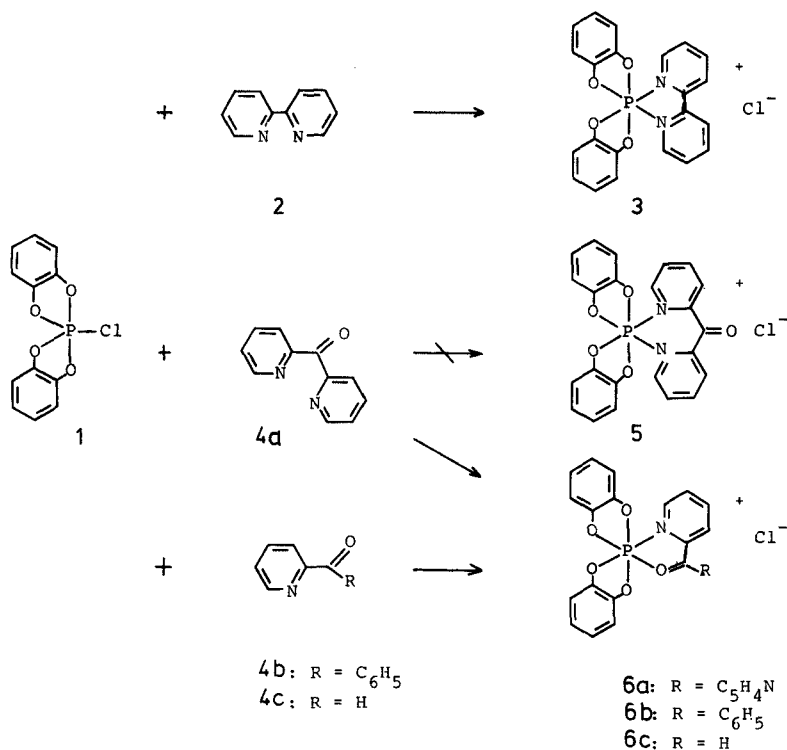


TABELLE I

NMR-Daten der Verbindungen **6** und **7** (in CDCl_3). Positive δ -Werte bezeichnen Verschiebungen zu tiefem Feld bezogen auf H_3PO_4 bzw. TMS; Kopplungskonstanten J in Hz. Die Diastereomeren-Zuordnung der ^{31}P - und ^1H -Signale von **7** braucht nicht übereinzustimmen.

$\delta^{31}\text{P}$			$\delta^{31}\text{P}$ (J_{POCH})		$\delta^1\text{H}$ (J_{POCH})	
			$\sigma^4\text{P}$	$\sigma^6\text{P}$	POMe	
6a −87.7	7a	A	15.7 (37.1)	−87.6	3.74 (10.0)	3.76 (10.1)
		B	15.1 (39.5)		3.50 (10.1)	3.54 (10.0)
6b −86.5	7b	A	15.4 (35)	−86.1	3.51 (9.6)	3.81 (9.6)
		B			3.40 (9.6)	3.56 (9.6)
6c −90.2	7c^a		14.6 (35)	−84.2	3.59 (10.3)	3.78 (10.7)

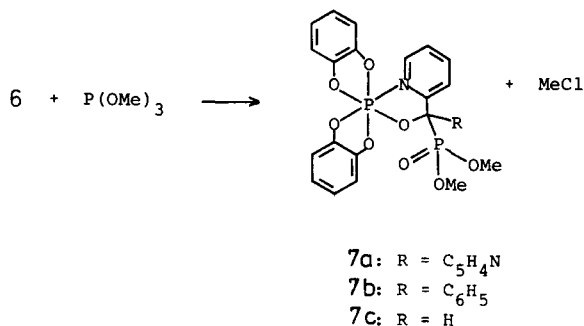
^a $\delta^1\text{H}(\text{CH}) = 5.78$ (dd, $J_{\text{POCH}} = 13.2$, $J_{\text{POCH}} = 3.8$ Hz).

gleicher Koordination an den Phosphor war mithin ein Addukt der Struktur **5** zu erwarten. Bei der Umsetzung von **1** mit **4a** entsteht tatsächlich quantitativ ein farbloses, in Chloroform schwerlösliches 1:1-Addukt, seine spektroskopischen Daten lassen sich aber nicht mit Struktur **5** vereinbaren. Für **5** wäre eine ^{31}P -NMR-Verschiebung⁶ von etwa −115 (zu hohem Feld bezogen auf H_3PO_4) und eine Erhöhung der Carbonylfrequenz⁴ gegenüber der des freien Dipyridylketons (1675 cm^{-1}) zu erwarten. Stattdessen beobachtet man eine Verschiebung $\delta^{31}\text{P} = -87.7$, die zwar wieder für das Vorliegen von Phosphorhexakoordination, aber für eine 1.4-Koordination⁶ des Dipyridylketons spricht, und eine drastisch erniedrigte Carbonylfrequenz $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1485\text{ cm}^{-1}$, die ebenfalls eine O,N-Koordination von **4a** und damit die Strukturalternative **6a** belegt.

Struktur **6** wird schließlich noch dadurch erhärtet, daß auch 2-Benzoylpyridin **4b** und Pyridin-2-aldehyd **4c**, denen keine andere Koordinationsmöglichkeit offen steht, mit **1** gleichartige Addukte **6b** bzw. **6c** liefern (Tabelle I). Die Reaktion mit **4c** läuft dabei erheblich schneller ab und ihre ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung läßt vermuten, daß sie in der Anlaufphase der Pyridin-addition² an **1** entspricht und dann über eine kovalente Form von **6c** mit chiralem Kohlenstoff (s.u.) abläuft ($\delta^{31}\text{P}$ der Diastereomeren = −84.6 und −85.1).

Die Verbindungen **6**, besonders **6c**, zersetzen sich in Lösung sehr rasch. Trimethylphosphit reagiert damit unter nucleophilem Angriff auf den

Carbonylkohlenstoff und Abspaltung von Methylchlorid zu den Neutralverbindungen **7**.



NMR-SPEKTREN UND STRUKTUR

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **7** (Tabelle) zeigen für den hexa- und tetrakoordinierten Phosphor Dubletts im δ -Bereich −85 bzw. 15, mit einer PP-Kopplung von knapp 40 Hz. Am $\sigma^4\text{P}$ -(Tiefeld-)Signal von **7a** (Abb. 1) ist zu erkennen, daß es sich um die Überlagerung von zwei etwa intensitätsgleichen Dubletts fast gleicher Verschiebung und Kopplung handelt. Für die Methoxyprotonen findet man acht Linien (Abb. 2). Durch Feldstärken- und Lösungsmittelwechsel läßt sich zeigen, daß sie zu zwei Dublettpaaren ($J_{\text{POCH}} \approx 10\text{ Hz}$) zu ordnen sind.

In den Verbindungen **7** kommt zur Dissymmetrie des tricyclisch eingebauten oktaedrischen Phosphors^{7,8} ein chiraler Kohlenstoff hinzu, so

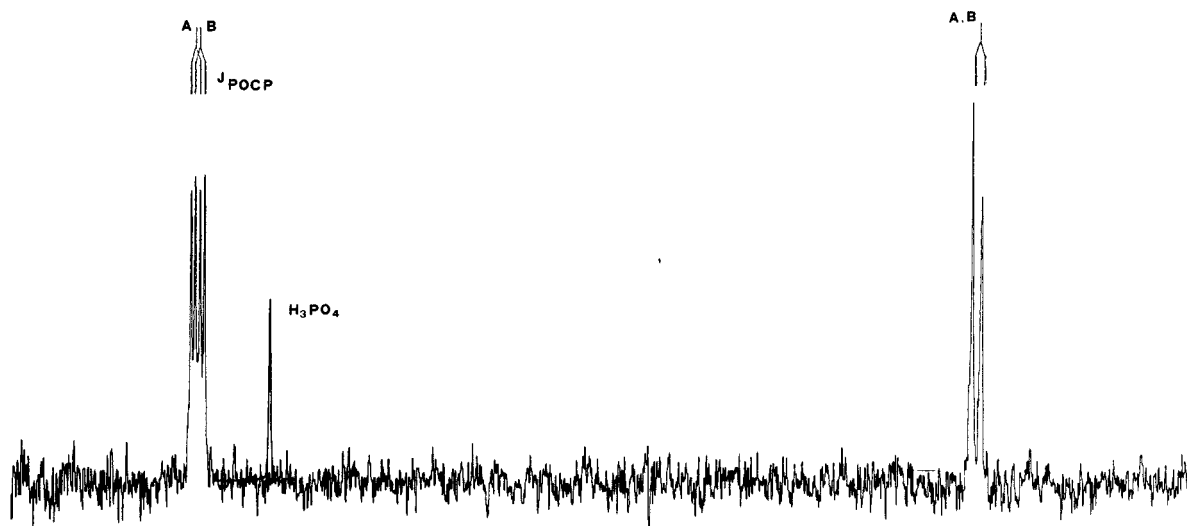
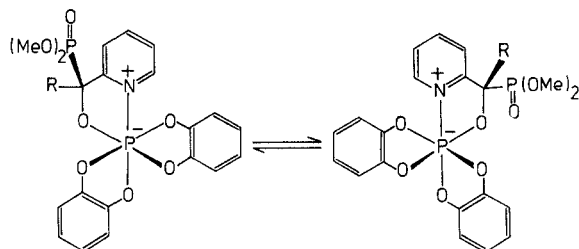


ABBILDUNG 1 ^{31}P -FT-NMR-Spektrum von **7a**, Diastereomere A und B (CDCl_3 , 36°C)

daß zwei spektroskopisch unterscheidbare Diastereomerenpaare (A und B) entstehen, die im Fall von **7a** und **7b** bei der Meßtemperatur (36°C) etwa Verhältnis 1:1 vorliegen. **7c** ist dagegen spektroskopisch einheitlich.

Die beiden Methoxygruppen am Phosphor einer jeden Spezies sind diastereotop, so daß für jedes Diastereomer zwei Signale zu erwarten sind und auch beobachtet werden (Abb. 2). Die Diastereotopie bleibt auch bei Temperaturerhöhung erhalten, während andererseits bei genügend hoher Temperatur die beiden Diastereomeren rasch genug ineinander übergehen, daß es zur Koaleszenz der Signale kommt (**7a**: 75°C , **7b**: 61°C , vgl. Abb. 2). Für die Diastereomerenumwandlung läßt



sich daraus $\Delta G^\ddagger = 18.1$ (**7a**) und $17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**7b**) berechnen. Diese Werte stimmen gut mit den an vergleichbaren tricyclischen Hexoxyphosphaten ermittelten überein^{8,9} und lassen an einen vergleichbaren Mechanismus denken.

EXPERIMENTELLER TEIL

Umsetzung von **1** mit Dipyridylketon **4a**:

Aus der Lösung von 4.20 g **1** und 2.75 g **4a** (je 14.84 mmol) in 30 ml CHCl_3 kristallisiert über Nacht bei Raumtemperatur **6a** als farbloser Niederschlag aus; Ausbeute 6.69 g (97%). In Lösung (z.B. viel Methylenchlorid) zersetzt sich **6a** sehr rasch unter Rotfärbung. IR (Nujol): 1485 cm^{-1} (CO).

3.34 g (7.16 mmol) **6a** wurden in 40 ml CHCl_3 gelöst und 916 mg (7.4 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ zugegeben. Nach 30 min wurde die Lösung stark eingeeengt. Der Rückstand wurde mehrfach aus *o*-Dichlorbenzol/Ether umgelöst. Ausbeute 1.45 g (38%) **7a** in farblosen Kristallen vom Fp $205\text{--}207^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (Nujol): 1484 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ (540.4) Ber. C 55.55 H 4.10 N 5.18
Gef. C 55.54 H 4.26 N 5.14

Umsetzung von **1** mit Benzoylpyridin **4b**:

Aus der Lösung von 3.00 g **1** und 1.94 g **4b** (je 10.6 mmol) in 26 ml Chloroform scheiden sich innerhalb 1 Woche bei Raumtemperatur 4.42 g (90%) **6b** als farbloser Niederschlag ab. Lösungen von **6b** in viel CH_2Cl_2 oder CH_3CN verfärben sich rasch rotbraun.

2.70 g (5.8 mmol) **6b** wurden in 35 ml CHCl_3 suspendiert und eine Lösung von 725 mg (5.8 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ zugetropft, wobei innerhalb von 10 min eine Lösung entstand. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand wurde aus *o*-Dichlorbenzol/Ether mehrfach umgelöst; Ausbeute 1.65 g (54%) **7b** in farblosen Kristallen, Zers. $>195^\circ\text{C}$. IR (Nujol): 1484 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_8\text{P}_2$ (527.4) Ber. C 56.93 H 4.39 N 2.65
Gef. C 56.56 H 4.78 N 2.60

Umsetzung von 1 mit Pyridin-2-aldehyd 4c:

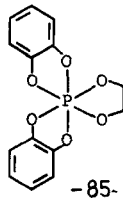
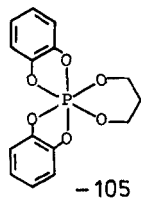
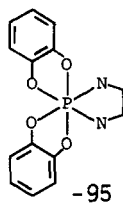
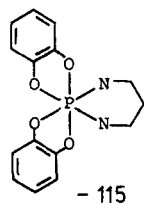
Die Lösung von 1.50 g (5.3 mmol) **1** in 20 ml CHCl_3 wurde auf -20°C gekühlt und 0.57 g (5.3 mmol) **4c** in 5 ml CHCl_3 zugetropft. In kurzer Zeit fiel eine gelbe Substanz aus, die rasch abgefrittet wurde. Versuche, die Substanz umzulösen, hatten auf Grund der raschen Zersetzung in Lösung keinen Erfolg. Ausbeute 1.59 g (77%) **6c**. IR (Nujol): 1487 cm^{-1} (CO).

1.97 g (5.1 mmol) **6c** wurden in 10 ml CHCl_3 suspendiert und 0.66 g (5.4 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ zugesetzt. Innerhalb von 2 Tagen ging **6c** vollständig in Lösung. Nach Zugabe von n-Pentan wurden nach mehreren Tagen farblose Kristalle von **7c** erhalten. Zers. 200°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_8\text{P}_2$ (463.3) Ber. C 51.84 H 4.13 N 3.02
Ger. C 50.72 H 4.26 N 3.03

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. XXXIX. Mitteilung: W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, *Chem. Ber.* **113**, Heft 1 (1980).—XLI. Mitteilung: Th. v. Criegern und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **34b**, 762 (1979).
2. A. Schmidpeter, Th. v. Criegern und K. Blanck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1058 (1976).
3. W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, und Th. v. Criegern, *Z. Naturforsch.* **33b**, 583 (1978).
4. W. R. McWhinnie, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 293 (1970).
5. Vergleichbare Strukturen, in denen der hexakoordinierte Phosphor Glied eines Sechsrings ist, liegen in zwei neutralen PF_4 -Derivaten vor: N. M. D. Brown und P. Bladon, *Chem. Commun.*, **1966**, 304; W. S. Sheldrick und M. J. Heusson, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 834 (1978).—G. Schöning und O. Glemser, *Z. Naturforsch.* **32b**, 117 (1977). Auch tricyclische Anionen des hexakoordinierten Phosphors in denen (neben zwei Fünfringen) der dritte Ring sechsgliedrig ist, sind bekannt: D. Hellwinkel und H.-J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, **103**, 1056 (1970) A. Munoz, G. Gence, M. Koenig und R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. France*, **1975**, 1433.
6. Eine Zusammenstellung² zeigt, daß die ^{31}P -Verschiebung tricyclischer Bis(brenzkatechyl)-Derivate des hexakoordinierten Phosphors charakteristisch von der Größe des dritten Rings abhängt: $\delta^{31}\text{P} \approx$



7. D. Hellwinkel, **99**, 3628 (1966), *Chem. Ber.* **99**, 3642 (1966), *Chem. Ber.* **99**, 3660 (1966).

8. M. Koenig, A. Kläébé, A. Munoz und R. Wolf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1976**, 955; A. Kläébé, M. Koenig und R. Wolf, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 570.
9. G. Gence, Thèse, Toulouse 1975.

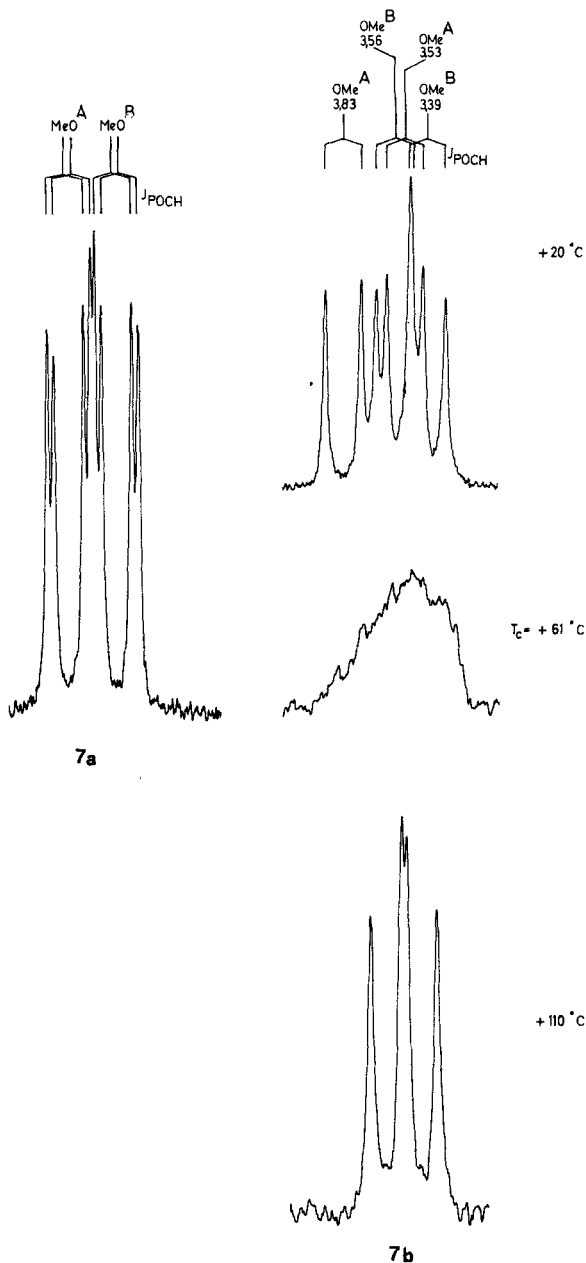


ABBILDUNG 2 ^1H -Methoxysignale von **7a** (CDCl_3 , 36°C) und von **7b** (*o*-Dichlorbenzol)