

(3+2)- UND (4+2)- CYCLOADDITIONEN MIT DEN  $M(CO)_5$ - KOMPLEXEN (M=Cr, Mo, W)  
DES 3,5-DIPHENYL- $\lambda^3$ -PHOSPHININS.

G. Märkl und H.-J. Beckh, Institut für Organische Chemie der Universität  
Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, BRD.

Summary: The title compounds react with nitrilimines, nitriloxides and  
1,3-dienes to give the corresponding regular 1,3-dipolar respectively  
Diels-Alder-cycloadducts with the PC-bond.

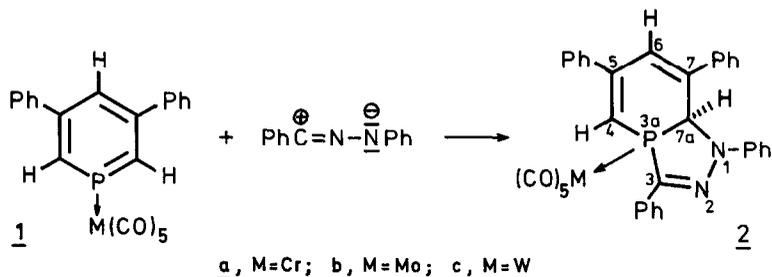
F. Mathey [1] hatte gezeigt, daß der  $Mo(CO)_5$ - Komplex des 3,4-Dimethyl-  
6-phenyl- $\lambda^3$ -phosphinins - im Gegensatz zum freien  $\lambda^3$ -Phosphinin selbst -  
unter energischen Reaktionsbedingungen an der unsubstituierten PC-  
Bindung mit 2,3-Dimethylbutadien zum Diels-Alder-Addukt abreagiert.

Wir untersuchten an den  $M(CO)_5$ -Komplexen 1 (M=Cr, Mo, W) des 3,5-Diphenyl-  
 $\lambda^3$ -phosphinins die generelle Bereitschaft zu Cycloadditionen an den  
unsubstituierten PC-Bindungen.

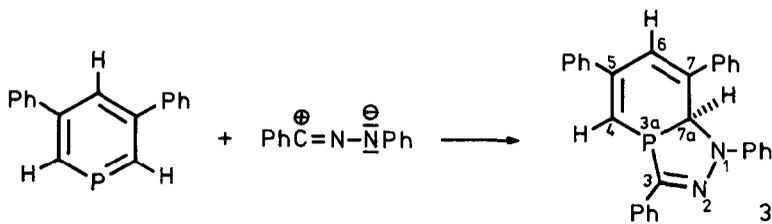
Der  $Cr(CO)_5$ - und der  $W(CO)_5$ -Komplex 1a und 1c sind nach dem indirekten  
photochemischen Verfahren nach W. Strohmeier [2] aus den  $Cr(W)(CO)_4 \cdot THF$ -  
Komplexen zugänglich (1a, Schmp. 115.5-116.5 °C, Ausb. 81%; 1c, 119.5-  
120.5 °C, 90%,  $\delta(^{31}P) = +175.8$ ,  $J(^{31}P/^{182}W) = 263.8$  Hz). Der  $Mo(CO)_5$ -  
Komplex 1b ist nur durch direkte Belichtung der Lösung von  $\lambda^3$ -Phosphinin  
und  $Mo(CO)_6$  in THF darstellbar (1b, 84-87 °C, 61%). In den  $^1H$ -NMR-  
Spektren indiziert sich die Komplexbildung durch eine Hochfeldver-  
schiebung der Signale der  $\alpha$ -ständigen Protonen von  $\delta = 8.86$  ppm ( $^2J(P/H) =$   
37.04 Hz nach 8.51 ppm (1a, d,  $J(P/H) = 24.9$  Hz), 8.55 ppm (1b, d,  
 $J(P/H) = 26.0$  Hz) und 8.40 ppm (1c, d,  $J(P/H) = 24.3$  Hz).

(3+2)-Cycloadditionen von 1 mit 1,3-Dipolen

Die Komplexe 1 reagieren in siedendem Benzol (Rkt.zeit 24h) mit Diphe-  
nylnitrilimin (Dehydrochlorierung des Hydrazidchlorids mit Triethylamin)  
in guten Ausbeuten zu den bicyclischen (2+3)-Cycloaddukten 2, gelbe,  
kristalline, an der Luft stabile Verbindungen (Tab. 1)

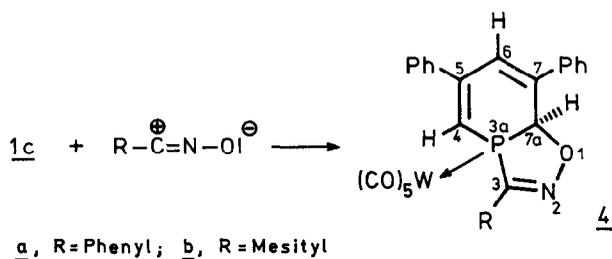


Daß mit dem Nitrilimindipol eine Aktivierung der PC-Bindung durch die Komplexbildung gar nicht erforderlich ist, zeigt die unter gleichen Reaktionsbedingungen erfolgende Cycloaddition auch an das freie 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphinin selbst zu 3 (Tab. 1).



Mit Nitriloxiden (Benzonitriloxid, Mesitylnitriloxid) konnte nur der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex 1c unter Bildung der Bicyclen 4 (Tab. 1) zur Umsetzung gebracht werden (Benzol, 50°C, Rkt. zeit 3h).

Im Gegensatz zum Nitrilimin bilden sich bei der Umsetzung der Nitriloxide mit dem freien  $\lambda^3$ -Phosphinin keine Cycloaddukte; hier scheint die Reduktion der Nitriloxide durch den  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor dominierend zu sein.



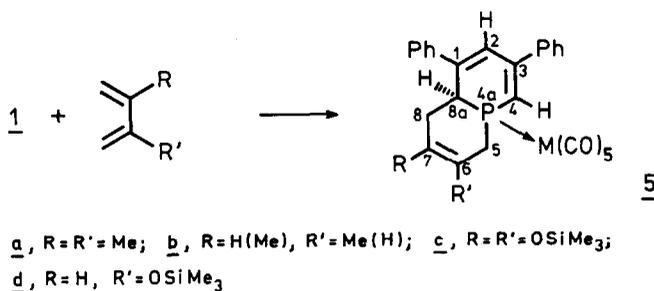
Tab. 1: Daten der 1,3-dipolaren Cycloaddukte 2, 3 und 4  
 Ausb. [%]; Schmp. [°C];  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); H-4, H-6, H-7a;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ); MS (FD, Toluol),  $\text{M}^+$ , m/z;  
2a: 44; 130-131; 6.22 ppm(dd,  $J(\text{P}/\text{H})=26.4$  Hz,  $J(\text{H}-4/\text{H}-7\text{a})=1.0$  Hz), 7.00 (s); 5.11 (dd,  $J(\text{P}/\text{H})=8.95$  Hz);  $\delta=+55.1$  ppm; 634 ( $^{52}\text{Cr}$ );  
2b: 47; 132-133; 6.17 (dd, 26.6 Hz, 0.88 Hz), 7.05 (d), 5.06 (dd, 10.49 Hz);  $\delta=+31.8$  ppm; 678 ( $^{94}\text{Mo}$ );  
2c: 69; 147-148; 6.21 (dd, 26.3 Hz, 0.79 Hz), 7.06 (t, 0.59 Hz), 5.25

(dd, 8.67 Hz);  $\delta = +9.56$  ppm (d,  $J(^{31}\text{P}/^{183}\text{W}) = 121.5$  Hz); 764 ( $^{182}\text{W}$ );  
3: 46; 132-133; 5.96 (d,  $J(\text{P}/\text{H}) = 27.3$  Hz), 6.88 (d), 4.75 (d, 23.4 Hz);  
4a: 27; 134-135; 6.25 (dd, 21.7 Hz, 1.51 Hz), 6.65 (t, 1.0 Hz, 0.89 Hz),  
 5.12 (dd, 2.83 Hz);  $\delta = +130.6$  ppm (d,  $J(^{31}\text{P}/^{183}\text{W}) = 281.5$  Hz); 689 ( $^{182}\text{W}$ );  
4b: 45; 114-115; 6.36 (dd, 22.3 Hz, 1.19 Hz), 6.54 (d, 1.04 Hz), 5.14  
 (dd, 5.22 Hz),  $\text{o-CH}_3$ : 2.14, 2.16 (s),  $\text{p-CH}_3$ : 1.88 (s);  $\delta = +117.8$  ppm (d,  
 168.1 Hz); 731 ( $^{182}\text{W}$ ).

Die Reaktionen von Diazoalkanen mit den Komplexen 1 weichen - ähnlich den Umsetzungen des freien  $\lambda^3$ -Phosphinins mit Diazoalkanen zu den Diposphachiropteradienen [3] - wiederum deutlich von der Erwartung 1,3-dipolarer Cycloadditionen ab und werden gesondert behandelt.

#### (4+2)-Cycloadditionen von 1 mit 1,3-Dienen

(4+2)-Cycloadditionen mit 1 als Dienophilen erfordern im Vergleich zu den 1,3-dipolaren Cycloadditionen und in Übereinstimmung mit F. Mathey [1] drastischere Reaktionsbedingungen. Erst bei ca.  $150^\circ\text{C}$  in Toluol im Bombenrohr gelingen mit in 2- bzw. 2,3-Stellung mono- bzw. disubstituierten 1,3-Dienen in guten Ausbeuten Diels-Alder-Reaktionen zu den bicyclischen Komplexen 5 (Tab. 2):



Mit Isopren entsteht ein Gemisch der Regioisomeren von 5b. 2-Trimethylsiloxy-1,3-butadien reagiert regioselektiv zu 5d.

Die Diels-Alder-Reaktionen mit den siloxysubstituierten 1,3-Dienen (z. B. zu 5c und 5d) erlauben - nach der Methanolyse - die Einführung der  $\alpha$ -Hydroxyketo- bzw. der Ketofunktion im anellierten Ringsystem. In 1- bzw. 1,4-Stellung mono- bzw. disubstituierte 1,3-Diene konnten nicht mit 1 zur Umsetzung gebracht werden.

Tab. 2: Daten der Diels-Alder-Addukte 5.

Ausb. [%]; Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ];  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), H-4 (dd,  $^2\text{J}(\text{P}/\text{H})$ ,  $^4\text{J}(\text{H-4}/\text{H-5})$ , H-2 (dd,  $^4\text{J}(\text{P}/\text{H})$ ,  $^4\text{J}(\text{H-2}/\text{H-8a})$ , H-8a (m,  $^3\text{J}(\text{H-8a}/\text{H-8})$ ,  $^3\text{J}(\text{H-8a}/\text{H-8}')$ , H-8 (d,  $^2\text{J}(\text{H-8}/\text{H-8}')$ , H-8' (d);

/H-8'), H-8 (d,  $^2J(\text{H-8}/\text{H-8}')$ ), H-8' (d);

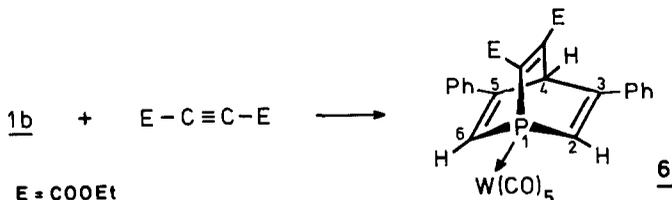
5a: 50; 125-127 (gelbe Würfel); 5.98 (21.2 Hz), 1.22 Hz), 6.65 (1.33 Hz, 1.30 Hz), 3.16 (5.74 Hz, 9.06 Hz), 2.29 (15.5 Hz), 2.35;  $\text{CH}_3$ : 1.81 (s), 1.69 (s); MS (FD),  $\text{M}^+$ ,  $m/z = 652$  ( $^{182}\text{W}$ ) (86%),  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ , 596 (100%),  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ , 512 (53%),  $[\text{M}-5\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$ , 458 (18%);  $^{31}\text{P-NMR}$ ,  $\delta = -20.8$  ppm ( $J(^{31}\text{P}/^{183}\text{W}) = 229.8$  Hz).

5b: 95; gelbes Öl; 6.08, 6.06 (20.2, 20.0 Hz; 1.20, 1.23 Hz), 6.75, 6.72 (2.13, 2.00 Hz; 1.02, 1.06 Hz), 2.83-3.12, 2.41-2.55,  $\text{CH}_3$ : 1.70 (s), 1.83 (s).

5c: 97; gelbes, in der Kälte krist. Öl; 6.14 (20.1 Hz, 1.45 Hz), 6.78 (1.26 Hz, 0.90 Hz), 3.14 (6.80 Hz, 9.75 Hz), 2.61 (17.0 Hz), 2.73,  $\text{OSiMe}_3$ : 0.23, 0.11.

5d: 88; gelbes Öl; 6.09 (19.77 Hz, 1.14 Hz), 6.75 (2.21 Hz, 1.14 Hz), 2.97 (6.57 Hz, 7.88 Hz), 2.60, 2.57,  $\text{OSiMe}_3$ : 0.22 (s).

Die Erhöhung der Reaktivität der  $\lambda^3$ -Phosphinine durch  $\sigma$ -Komplexbildung kommt überraschenderweise auch in einer erhöhten Reaktivität von 1 gegenüber Alkin-Dienophilen [4] zum Ausdruck. Während z. B. das freie 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphinin nicht mit Acetylendicarbonsäurediethylester reagiert, bildet sich mit 1b (sied. Toluol, Rkt.zeit 15 h) in 88% Ausbeute glatt der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex 6 des 1-Phosphabarrelens.



6: Ausb. 98%; Schmp. 142-143°C, gelbe Nadeln; MS (70eV),  $\text{M}^+$ ,  $m/z = 712$  ( $^{182}\text{W}$ ) (1%);  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ , 684 (72%);  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ , 656 (45%);  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ , 572 (63%);  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ , 544 (100%);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), H-2, H-6: 6.99 ppm (dd,  $^2J(\text{P}/\text{H}) = 40.8$  Hz,  $^4J(\text{H}^2/\text{H}^4) = 1.89$  Hz); H-4: 6.49 ppm (dt,  $J(\text{P}/\text{H}) = 2.86$  Hz;  $^{31}\text{P-NMR}$ ,  $\delta = -34.7$  ppm ( $J(^{31}\text{P}/^{183}\text{W}) = 256.2$  Hz).

#### LITERATUR

- [1] J.-M. Alcaraz, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 207.  
 [2] W. Strohmeier, K. Gerlach, *Z. Naturforsch.* **15b**, 413 (1960)  
 W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 730 (1964).  
 [3] G. Märkl, H.-J. Beckh, K.K. Mayer, M.L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* **99**, 255 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 236 (1987).  
 [4] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* **80**, 702 (1968), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 733 (1968); G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1249.

(Received in Germany 11 May 1987)