

## 2- $\lambda^3$ -Phosphachinoline

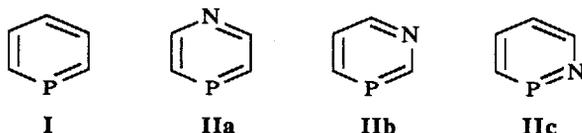
G. David, E. Niecke\* und M. Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1, FRG

**Summary:** A synthetic route to 2- $\lambda^3$ -phosphachinolines is reported. The reaction of the phosphanetriylammoniumion **1**, [PNAr]<sup>+</sup>, with alkynes **2**, RCCR', (R=R'=Ph; R=H, R'=Ph), affords the N-protonated derivative phosphachinolinium salts **5**, which can be deprotonated into its neutral form **6**. The structure of **5a** (R=R') has been elucidated by a X-ray study.

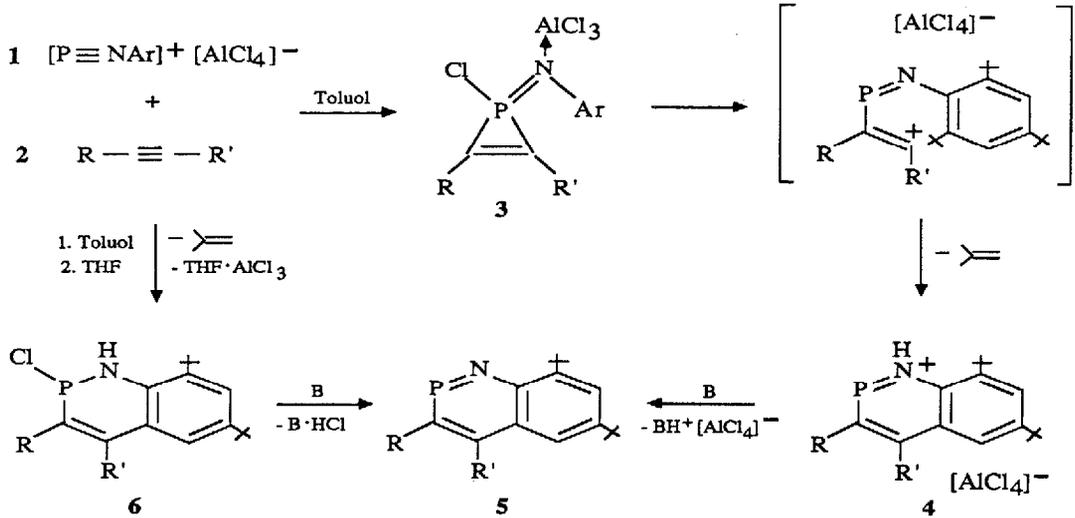
Die Mitte der sechziger Jahre durch Märkl entdeckten Heteroaromaten vom Phosphabenzol-Typ<sup>1</sup> (**I**) ( $\lambda^3$ -Phosphinine) zählen zu den am intensivsten untersuchten P/C- $\pi$ -Bindungssystemen<sup>2</sup>.

Untersuchungen zur Synthese und zum Reaktionsverhalten entsprechender Aza- $\lambda^3$ -Phosphinine (**II**) sind hingegen rar. Insbesondere wird der Verbindungstyp der 1,2- $\lambda^3$ -Azaphosphinine (**IIc**) durch einen einzigen Vertreter repräsentiert, dessen Synthese zudem die Reaktionsbedingungen der Blitzlicht Pyrolyse erfordert.



Im Rahmen von Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des ersten stabilen Bindungssystem mit formaler P/N-Dreifachbindung dem Phosphantriylammonium-Ions<sup>4</sup> **1**, stießen wir überraschend auf einen einfachen Zugang zu Verbindungen des Typs (**IIc**) mit kondensiertem Arylsystem (2- $\lambda^3$ -Phosphachinoline).

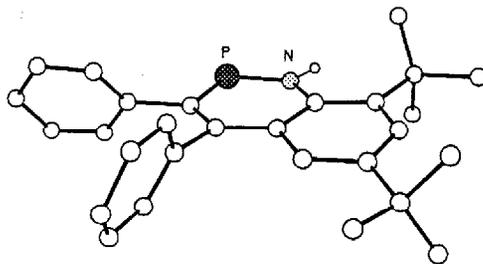
Die äquimolare Umsetzung von Alkin **1** und dem Salz, [PNAr]<sup>+</sup> [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> **2** führt in Toluol unter Farbvertiefung zur Bildung der protonierten Spezies<sup>5</sup> **4**, die sich durch geeignete Basen<sup>6</sup> zu dem neutralen Phosphachinolin **5** deprotonieren läßt. Plausible Zwischenprodukte der Reaktion sind ein durch [2+1]-Cycloaddition der Ausgangskomponenten gebildetes  $\lambda^5$ -Phosphiren/AlCl<sub>3</sub>-Addukt<sup>7</sup> **3** - das sich durch eine im Verlauf der Reaktion wieder verschwindende <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz bei hohem Feld zu erkennen gibt ( $\delta$  - 66.5 **3a** , -69 **3b** ) - sowie ein durch Salzbildung unter P/C-Bindungsbruch daraus hervorgehendes, hoch elektrophiles 3-Aza-4-phospha-hexadien Kation. Dieses stabilisiert sich durch Eliminierung von Methylpropen und Bildung des N-protonierten Heteroaromaten **4**. Höhere Ausbeuten liefert die Route über die spektroskopisch nachweisbare (und isolierbare<sup>9</sup>) Stufe der Dihydroverbindung **6**, die nach einem Starten der Reaktion in Toluol und anschließender Zugabe von THF gebildet und durch Basezusatz in das 2- $\lambda^3$ -Phosphachinolin **5** überführt werden kann.



Ar = 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; R = Ph; R' = Ph (a), H (b)

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 4, 5 und 6 werden durch Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren belegt. Die Struktur von 4a im festen Zustand ist darüber hinaus durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen. Die 2-λ<sup>3</sup>-Phosphachinoline 5 zeigen die aufgrund einer hohen Polarisierung im PN-Fragment zu erwartende Abschirmung des Phosphorkerns (δ 254 - 256), die auch für das 3,5-Dimethyl-1,2-λ<sup>3</sup>-azaphosphinin beobachtet wird<sup>3</sup> (δ 263). Mit der Protonierung des N-Atoms verbunden ist eine drastische Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals (Δδ 200) in 4. Eine damit vergleichbare Abschirmung (δ 81-84) weist der Phosphor in den kovalenten Dihydroverbindungen 6 auf mit einem Chloraminophosphan als zentraler Einheit.

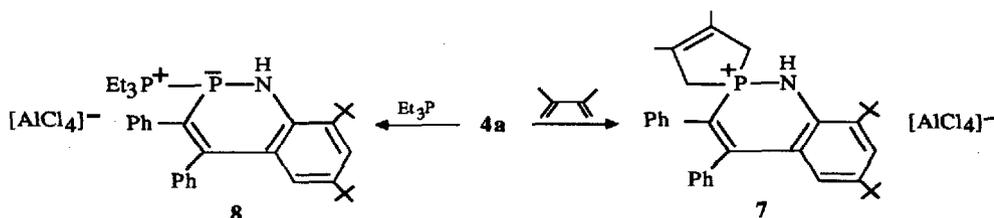
Die Strukturanalyse belegt für 4a<sup>10</sup> (Abb.) im festen Zustand die planare Anordnung der Ringgerüstatome.



Der PN- (163(1)pm) und PC-Abstand (175(2)pm) ist gegenüber einer normalen Einfachbindung signifikant verkürzt und im oberen Bereich der für λ<sup>3</sup>-Phosphinine<sup>11</sup> und Aminophosphenium-Ionen<sup>12</sup> beobachteten Werten anzutreffen. Die CC-Bindungslängen (138 - 145(2)pm) wie auch der CN-Abstand (140(2) pm) fallen in den für eine cyclische Delokalisation aromatischer Ringsysteme typischen Wertebereich<sup>13</sup>.

Die vom Phosphoratom (CPN 100(1)°) auf das Ringgerüst ausgeübte Deformation wird im Wesentlichen durch den Stickstoff kompensiert, der mit 131(1)° einen ungewöhnlich großen endocyclischen Bindungswinkel aufweist. Die in 3,4-Stellung annelierten Phenylringe sind nahezu orthogonal zum zentralen Ringgerüst angeordnet. Die Tetraeder Symmetrie des Anions, sowie der kürzeste intermolekulare P-Cl-Abstand (336 pm) sind in Übereinstimmung mit der Ausbildung eines Ionenpaares.

Die ungewöhnliche Bindungssituation in dem Heteroaromaten Kation **4a** wird dokumentiert durch den zugleich nucleophilen und elektrophilen Charakter des Phosphorzentrums. So reagiert **4a** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter oxidativer Addition zum Phospholenium Ion **7**, während mit der Neutralbase Triethylphosphan das entsprechende kationische Phosphan Addukt **8** erhalten wird<sup>14</sup>.



**Danksagung:** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

#### Literatur und Anmerkungen

1. G. Märkl, *Angew. Chem.* **78** (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 846.
2. G. Märkl,  $\lambda^3$ -Phosphinines, Aza- $\lambda^3$ -Phosphinines, and  $\lambda^3, \lambda^3$ -Diphosphinines in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg. M. Regitz und O.J. Scherer), Thieme Verlag (1990) 220.
3. C. Bourdieu, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4673.
4. E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **27** (1988) 1715.
5. **Experimentelles:** Eine Lösung von 2.5 mmol **2** in 20 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Alkin **1** RCCR' (R=Ph; R=Ph,H) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Durch Kristallisation bei 6°C erhält man die Verbindungen **4a,b** in Form, luftempfindlicher, hellgelber Kristalle.  
**4a:** MG; 581,327; Ausb. 0.69 g (51%), Schmp.: 138-140°C. -  $\delta^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 61.5 (d,  $J_{\text{PH}}$  = 5 Hz). -  $\delta^{27}\text{Al-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 102.2. - FAB MS: Matrix m-NBA (%):  $\text{M}^+$  412.1 (100) [ $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NP}$ ], 355 (25) [ $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ]. **4b:** MG; 505.044; Ausb. 0.95 g (62%), Schmp.: 125°C. -  $\delta^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 66.5 (dd,  $J_{\text{PH}}=8, 23\text{Hz}$ ). -  $\delta^{27}\text{Al-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) = 101.7. - FAB MS: Matrix m-NBA (%):  $\text{M}^+$  336.3 (100) [ $\text{C}_{22}\text{H}_{77}\text{PN}$ ].
6. **Experimentelles:** (A) 2.0 mmol der in 25 ml Toluol gelösten Verbindungen **4a,b** werden unter Rühren bei 0°C mit der äquimolaren Menge  $\text{iPr}_2\text{EtN}$  versetzt. Nach langsamer Erwärmung auf RT wird bis zum vollständigen Umsatz nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit n-Pentan eluiert. Durch Kristallisation bei 6°C werden **5a,b** in Form farbloser Kristalle erhalten. (B) Die Reaktion wird entsprechend Lit.<sup>5</sup> gestartet. Nach 3 Std. wird die äquimolare Menge THF zugesetzt und bis zum vollständigen

gen Umsatz zu **6a,b**<sup>9</sup> gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0°C wird die äquimolare Menge  $iPr_2EtN$  zugesetzt. Die weitere Aufarbeitung wird entsprechend Lit. 6 durchgeführt. Die Ausbeute kann auf jeweils 60-65% gesteigert werden.

**5a**: MG: 411.529; Ausb. 0.2 g (40%), Schmp.: 110-112°C. -  $\delta^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ) = 254.3. - MS: IE, 70eV (%): 411 (40) [ $C_{28}H_{30}NP$ ], 354 (45) [ $M^+ - C_4H_9$ ]. **5b**: MG: 335.227; Ausb. 0.15 g (25%), Schmp.: 108-111°C. -  $\delta^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ) = 255.6 (d,  $J_{PH} = 33$  Hz). - MS: IE, 70eV (%): 335 (10), 278 (68) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 57 (100) [ $C_4H_9^+$ ].

- Für Chloriminophosphenium  $AlCl_3$ -Addukte konnte die kovalente Form strukturell bewiesen werden. M. Sanchez, M.R. Mazieres, T.C. Kim, R. Wolf, I. Jaud, *Zeitschr. für Kristall.* **184** (1988) 147.
- [2+1]-Cycloaddukte von Iminophosphanen mit Alkinen sind bekannt. E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 605.

- Experimentelles: 4a,4b** werden in 30 ml Toluol vorgelegt. Bei RT wird jeweils nach einiger Zeit die äquimolare Menge THF zugetropft. Die Lösung wird bei RT bis zum vollständigen Umsatz nachgerührt. **6a,b** können als hellorange Feststoffe durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Petroläther und anschließender Entfernung des Lösungsmittels isoliert werden.

**6a** (R=Ph, R'=Ph): MG: 447.773; Ausb. (85%), Schmp.: 115°C. -  $\delta^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ) = 85.1 (d,  $J_{PH} = 25$  Hz);  $\delta^{27}Al$ -NMR ( $CDCl_3$ ) = 89.4 (br, THF ·  $AlCl_3$ ). - MS: IE, 70eV (%): 447 (10) [ $M^+$ ], 412 (55) [ $M^+ - Cl$ ], 390 (45) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 355 (60) [ $M^+ - Cl - C_4H_9$ ], 77 (65) [ $C_6H_5^+$ ], 57 (100) [ $C_4H_9^+$ ].

**6b** (R=Ph, R'=H): MG: 371.703; Ausb. (79%), Schmp.: 105°C. -  $\delta^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ) = 82.3 (dd,  $J_{PH} = 12$  Hz, 25 Hz). - MS: IE, 70eV (%): 371 (5), 336 (65) [ $M^+ - Cl$ ], 314 (58) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 279 (45) [ $M^+ - Cl - C_4H_9$ ], 77 (40) [ $C_6H_5^+$ ], 57 (100) [ $C_4H_9^+$ ].

- Wegen der Rechnung des Kristalls bei RT (Abfall der Intensität der Standardreflexe auf 67%, 45% der unabhängigen Reflexe ( $2\Theta_{max} = 46^\circ$ ) "beobachtet" mit  $F > 4\sigma(F)$ ) konnte lediglich die Struktur bestimmt werden (R = 14%). **4a**:  $C_{28}H_{31}NP^+ AlCl_4^-$ : Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), a = 2280.5(7), b = 1224.0 (2), c = 2465.2(6) pm,  $\beta = 115.35(2)^\circ$ , V = 6.219 mm<sup>3</sup>, Z = 8,  $\rho_{ber.} = 1.24$  g cm<sup>-3</sup>.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320399, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- R.L. Kuczowski, A.J. Ashe III, *J. Mol. Spectrosc.* **42** (1972) 457; J.C. Bart, J.J. Daly, *Angew. Chem.* **80** (1968) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 811.
- M. Sanchez, M.R. Mazieres, L. Lamandé, R. Wolf, *Phosphenium Cations in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg. M. Regitz und O.J. Scherer) Thieme Verlag (1990) 129.
- P. Rademacher, "Strukturen organischer Moleküle", Hrsg. M. Klessinger, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim - New York 1987.
- Experimentelles: 7**: 0.6 g (1.03 mmol) **4a** in 35 ml Toluol werden bei RT mit 0.08 g (1.03 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt. Nach 4 Stunden Rühren bei RT ist die Reaktion beendet. **7** fällt als hellgelber kristalliner Feststoff an. MG: 663.19; Ausb. 0.48 g (70%), Schmp.: 220-222°C. -  $\delta^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ) = 49.1. -  $\delta^{27}Al$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ) = 102.1. - FAB MS: Matrix m-NBA (%): [ $M^+$ ] 494.3 (100) [ $C_{34}H_{41}PN^+$ ], [ $M^+ - C_6H_8$ ] 412.2 (45). **8**: 0.8 g (1.38 mmol) **4a** in 25 ml Toluol werden mit 0.16 g (1.38 mmol)  $PtEt_3$  bei 0°C versetzt. Die Lösung wird nach langsamer Erwärmung auf RT noch 2 Stunden nachgeführt. **8** wird durch Kristallisation bei 6°C aus Toluol in Form gelber Kristalle erhalten. MG: 699.169; Ausb. 0.32 g (33%), Schmp.: 155-158°C. -  $\delta^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ) = 28.8, 9.5 ( $^1J_{PP} = 442.0$  Hz). -  $\delta^{27}Al$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ) = 102.3. - FAB MS: Matrix m-NBA (%): 530.4 (30) [ $C_{34}H_{46}NP_2^+$ ], 412.1 (100) [ $M^+ - P(C_2H_5)_3$ ].