Reaktive E=C (p-p) π -Systeme III [1]:

Diels-Alder-Reaktionen mit $F_3CP=CF_2$ als Dienophil

Reactive E=C (p-p) π -Systems III [1]:

Diels Alder Reactions with $F_3CP=CF_2$ as Dienophile

Joseph Grobe* und Duc Le Van

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Corrensstraße 36, D-4400 Münster/Westf.

Z. Naturforsch. **40b**, 467–469 (1985); eingegangen am 27. November 1984

Perfluorophosphaalkene, Diels-Alder Reactions, Mass Spectra, NMR Spectra

The perfluorophosphaalkene $F_3CP=CF_2$ (**1**) reacts as a dienophile at temperatures between -20 and $+15^\circ C$ with cyclopentadiene, 1,3-cyclohexadiene, butadiene and 2,3-dimethylbutadiene, respectively, giving the corresponding Diels-Alder adducts **2** to **5** in high yields. The observed reactivity proves the close relationship of P=C and C=C systems.

Phosphor-Kohlenstoff (p-p) π -Verbindungen zeigen überraschende Ähnlichkeiten mit Alkenen [2]. Allerdings stieß der Nachweis dieser Verwandtschaft insbesondere im Fall der [2+4]-Cycloadditionen auf Schwierigkeiten, weil die sterisch stabilisierten Phosphaalkene als Dienophile für Diels-Alder-Reaktionen ungeeignet sind [3]. Erfolgreich waren bisher nur einige Experimente mit heterosubstituierten Phosphaalkenen [4]. Die von Märkl *et al.* [5] untersuchte Cycloaddition von $Ph(Me_3Si)C=PCl$ an α -Pyrone und Cyclopentadienone verläuft wahrscheinlich nicht unter Bildung der Diels-Alder-Addukte, sondern durch Addition des unter Me_3SiCl -Eliminierung gebildeten 2-Phenylphosphaethins. – Mit dem kürzlich von uns erschlossenen Syntheseweg für $F_3CP=CF_2$ [6] steht nun ein sterisch wenig gehindertes Phosphaalken in präparativen Mengen zur Verfügung. Wir berichten hier über erste Ergebnisse von Diels-Alder-Reaktionen.

acyclischen Dienen geprüft. Dabei zeigt sich seine hohe Reaktivität in [2+4]-Cycloadditionen in ein-drucksvoller Weise. Bereits bei $-20^\circ C$ setzt sich **1** mit Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien quantitativ zu den Addukten **2** bzw. **5** um (Abb. 1). Auch die weniger aktiven Partner 1,3-Cyclohexadien und Butadien reagieren mit **1** schon bei $-10^\circ C$ bzw. $+15^\circ C$ zu **3** bzw. **4**. In keinem Fall wurde die bei Fluoralkenen konkurrierende [2+2]-Addition [7] beobachtet. Generell verlaufen die Diels-Alder-Reaktionen von **1** viel schneller als die Selbstaddition; nur

$F_3CP=CF_2$ (**1**) ist in organischen Lösungsmitteln selbst bei Raumtemperatur überraschend stabil und wurde als Dienophil gegenüber vier cyclischen und

Abb. 1. Umsetzungen von $F_3CP=CF_2$ (**1**) mit Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, Butadien und 2,3-Dimethylbutadien.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Grobe.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/0400–0467/\$ 01.00/0

bei der Umsetzung mit Butadien (15 °C/48 h) findet man neben **4** eine kleine Menge der Dimeren (F₃CPCF₂)₂ und Polymeren (F₃CPCF₂)_x. Die Cycloaddukte **2–5** werden durch analytische (C, H) und spektroskopische (¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-NMR, MS) Untersuchungen charakterisiert.

Die Cycloaddition von **1** führt im Fall der cyclischen Diene jeweils zu zwei Diastereomeren **a** und **b**, bei den acyclischen Dienen zu zwei Konformeren **a'** und **b'**. Das Verhältnis von **a** und **b** bzw. **a'** und **b'** ändert sich bei **3** bzw. **4** schon bei Raumtemperatur rasch. Die Unterscheidung der Isomeren bzw. Konformeren gelingt durch Kontrolle der NMR-Spektren sowie mit Hilfe der charakteristischen ¹⁹F- und

³¹P-NMR-Daten (Tab. I). Die Verbindungen **b** und **b'** zeigen gegenüber **a** und **a'** im ³¹P-NMR-Spektrum für die PCF₃-Resonanz Hochfeldverschiebungen um 16–27 ppm. Als strukturtypisch für die Isomeren **a** und Konformeren **a'** erweisen sich die AB-Spektren der diastereotopen CF₂-Gruppen mit großen J_{PFA} - und J_{FAFB} -Kopplungen (Abb. 2) [8]. Diese Unterschiede zu den Daten der **b**- bzw. **b'**-Verbindungen sind durch die verschiedene räumliche Anordnung des freien Elektronenpaires und der CF₃-Gruppe am Phosphoratom bedingt; sie stehen mit den an **1** und den Dimeren (CF₃P(CF₂)₂)₂ [6] gewonnenen Ergebnisse in Einklang.

Tab. I. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **2–5**^a.

- 2:** MS (M⁺, m/z = 216); ¹H-NMR: $\delta(\text{HC}=\text{C})$ = 6,2 (m, 1H), 5,8 (m, 1H), $\delta(\text{HC})$ = 3,2 (m, 1H), 2,9 (m, 1H), $\delta(\text{H}_2\text{C})$ = 1,7 (m, 1H), 1,5 (m, 1H); ¹⁹F-NMR: **2a**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -50,2 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 76,5$, $^3J_{\text{FF}} = 7,5$ und 9,3, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System, $\delta(\text{A})$ = -83,0 (ddm), $^2J_{\text{PF}} = 222$, $\delta(\text{B})$ = -103,4 (ddm), $^2J_{\text{PF}} = 10,0$, $J_{\text{AB}} = 252$; **2b**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -52,8 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 69,0$, $^3J_{\text{FF}} = 5,0$ und 8,0, $\delta(\text{CF}_2)$ = -92,8 (dm), -93,9 (m), $^2J_{\text{FF}} = 8,0$; ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta(\mathbf{2a})$ = 5,3 (ddq), $\delta(\mathbf{2b})$ = -10,7 (ddq).
- 3:** MS (M⁺, m/z = 230); ¹H-NMR: $\delta(\text{HC}=\text{C})$ = 6,2 (m, 1H), 5,9 (m, 1H), $\delta(\text{HC})$ = 2,9 (m, br., 2H), $\delta(\text{H}_2\text{C})$ = 1,7 (m, 2H), 1,2 (m, 2H); ¹⁹F-NMR: **3a**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -45,5 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 66,0$, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System, $\delta(\text{A})$ = -89,0 (dm), $\delta(\text{B})$ = -95,2 (dm), $J_{\text{AB}} = 130,0$; **3b**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -48,9 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 74,0$, $^3J_{\text{FF}} = 8,0$ und 9,0, $\delta(\text{CF}_2)$ = -91,3 (dm), -93,0 (m, br.), $^2J_{\text{PF}} = 32,4$; ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta(\mathbf{3b})$ = 5,8 (ddq).
- 4:** MS (M⁺, m/z = 204); ¹H-NMR: $\delta(\text{HC}=\text{C})$ = 5,4 (m, 1H), 5,1 (m, 1H), $\delta(\text{H}_2\text{C})$ = 2,3 (dm, 4H); ¹⁹F-NMR: **4a'**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -51,9 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 62,0$, $^3J_{\text{FF}} = 8,0$ und 10,0, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System, $\delta(\text{A})$ = -86,6 (dm), $\delta(\text{B})$ = -94,2 (dm), $^2J_{\text{PF}} = 350,0$ und 10,0; **4b'**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -53,5 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 68,0$, $^3J_{\text{FF}} = 7,5$ und 8,5, $\delta(\text{CF}_2)$ = -89,4 (dm), -90,1 (m, br.), $^2J_{\text{PF}} = 156,0$ und 104,0; ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta(\mathbf{4a'})$ = 1,2 (dm), $\delta(\mathbf{4b'})$ = -26,2 (ddq).
- 5:** MS (M⁺, m/z = 232); ¹H-NMR: $\delta(\text{H}_2\text{C})$ = 2,7 (m, 4H), $\delta(\text{H}_3\text{C})$ = 1,8 (m, br., 6H); ¹⁹F-NMR: **5a'**: $\delta(\text{CF}_3)$ = -52,5 (ddd), $^2J_{\text{PF}} = 67,0$, $^3J_{\text{FF}} = 6,7$ und 9,5, $\delta(\text{CF}_2)$: AB-System, $\delta(\text{A})$ = -86,0 (ddm), $\delta(\text{B})$ = -91,7 (ddm), $^2J_{\text{PF}} = 178,0$ und 60,0, $J_{\text{AB}} = 272,0$; ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta(\mathbf{5a'})$ = 20,8 (ddq).

^a Lösungsmittel: [D₂]Dichlormethan, [δ] = ppm, [J] = Hz, δ_{H} (rel. zu TMS), δ_{F} (rel. zu CCl₃F), δ_{P} (rel. zu 85% H₃PO₄); ¹H-NMR-Spektren eignen sich nicht zur Unterscheidung von **a** und **b** bzw. **a'** und **b'**; generell liegen bei Nichtberücksichtigung von Fernkopplungen [J_{HX} (X = H, F, P)] AB-Systeme vor; NMR-Spektren von **4a'** zeigen bei 28 °C dyn. Verhalten an.

Abb. 2. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2a**.

Im Schema der Abb. 1 ist das bei Raumtemperatur unmittelbar nach Beendigung der Diels-Alder-Reaktionen ermittelte Verhältnis angegeben. Das Konformere **4a'** lagert sich in 5 h vollständig zu **4b'** um. Bei **3** erfolgt die Umwandlung von **a** in **b** spontan, so daß ein Verhältnis **a**:**b** = 2:98 resultiert.

Die vorliegenden Experimente deuten darauf hin, daß die [2+4]-Cycloadditionen von F₃CP=CF₂ an verschiedene Diensysteme wie bei den Alkenen stereospezifisch verlaufen. Primär wird selektiv das ste-

risch stärker gehinderte Produkt gebildet, das sich anschließend in die thermodynamisch stabilere Verbindung umwandelt. Diese Tatsache beweist trotz der unterschiedlichen Reaktivität eine enge Verwandtschaft zwischen P=C- und C=C-Systemen.

Experimentelles

Die Darstellung der Ausgangsverbindung Me₃SnP(CF₃)₂ erfolgt nach einer früher von uns beschriebenen Methode [9]. F₃CP=CF₂ (**1**) entsteht daraus quantitativ durch Thermolyse bei 300 °C [6]. Zur Handhabung der Verbindungen dient eine Standard-Hochvakuumapparatur. Das für die Cycloadditionen verwendete Lösungsmittel CD₂Cl₂ war sorgfältig getrocknet und entgast. Massenspektren: Quadrupolmassenspektrometer (Extranuclear Laboratories). ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (TMS als Standard). ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WH 90 (CCl₃F bzw. H₃PO₄ (85%) als externe Standards).

Arbeitsvorschrift für die Cycloadditionen

3 mmol **1** werden mit einem 5-proz. Überschuß des jeweiligen Diens und ca. 1 ml [D₂]Dichlormethan in eine Glasampulle kondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Mischung wird dann auf –20 °C gebracht und der Reaktionsablauf durch

¹⁹F-NMR-Messungen verfolgt. **2** und **5** bilden sich quantitativ in ca. 8, **3** bei –10 °C in 15 und **4** bei 15 °C in 48 h. Nach Beendigung der Reaktion werden CD₂Cl₂ und überschüssiges Dien durch fraktionierte Kondensation im Vakuum abgetrennt (Kühlfallen bei –78 und –196 °C). Die Ausbeute an **4** wird durch Selbstaddition von **1** unter Bildung von Di- und Polymeren um ca. 25% herabgesetzt.

Ergebnisse der C, H-Analysen

2: C₇H₆F₅P (216,09)

Ber. C 38,39 H 2,78,
Gef. C 38,55 H 2,88.

3: C₈H₈F₅P (230,12)

Ber. C 41,74 H 3,48,
Gef. C 41,59 H 3,48.

4: C₆H₆F₅P (204,08)

Verunreinigung durch (F₃CPCF₂)₂.

5: C₈H₁₀F₅P (232,13)

Ber. C 41,38 H 4,31,
Gef. C 41,21 H 4,26.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] Mitteilung II: M. Binnewies, J. Grobe und D. Le Van, Phosphorus and Sulfur **21**, 349 (1985).
- [2] R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 771 (1981); Y. Kobayashi, S. Fujino und I. Kumadaki, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2465 (1981); R. Appel, St. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch, Chem. Ber. **115**, 3610 (1982); R. Appel, C. Casser und F. Knoch, Chem. Ber. **117**, 2693 (1984).
- [3] Th. A. Van der Knapp, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **40**, 991 (1984).
- [4] R. Appel und R. Zimmermann, Tetrahedron Lett. **24**, 3591 (1983); A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel und J. Navech, Tetrahedron Lett. **24**, 1975 (1983).

- [5] G. Märkl, Gui Yu Jin und E. Silbereisen, Angew. Chem. **94**, 383 (1982).
- [6] J. Grobe und D. Le Van, Angew. Chem. **96**, 716 (1984).
- [7] J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980).
- [8] Die Kennzeichnung F_A bzw. F_B lehnt sich an die für **1** [6] getroffene an: F_A *cis*, F_B *trans* zum einsamen Elektronenpaar am Phosphor.
- [9] S. Ansari und J. Grobe, Z. Naturforsch. **30b**, 531 (1975); P. Dehnert, J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch. **36b**, 48 (1981).