

THIOACYLPHOSPHINIDENE

G. Märkl*, W. Hölzl, A. Kallmünzer

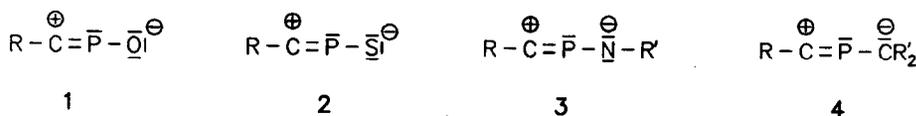
Institut für Organische Chemie der Universität, D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

M.L. Ziegler, B. Nuber

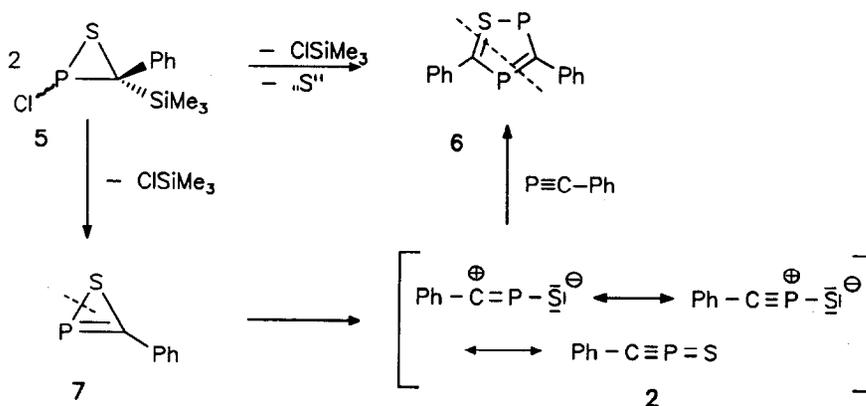
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270

Summary: 2-Chloro-3-phenyl-3-trimethylsilyl-thiaphosphirane (5) opens the ring via the thiaphosphirene to give a thiocarbonylphosphinidene - and not a phosphoethynesulfide - as an intermediate 1,3-dipole.

Die den Nitroxiden, Nitriliminen und Nitrilyden P-elementanalogen 1,3-Dipole 1 - 4 mit Oktettstabilisierung und Doppelbindung am Sextettatom konnten auch als reaktive Zwischenstufen bislang nicht nachgewiesen werden:



Die nachstehend formulierte Bildung von 1,2λ³,4λ³-Thiadiphosphol 6 bei der Umsetzung des E/Z-Isomerenmischens von 2-Chlor-3-phenyl-3-trimethylsilyl-thiaphosphiran (5) mit KF/[18]-Krone-6 veranlaßte uns, das intermediäre Auftreten des Phosphaethinsulfids 2 (R = Ph) zu postulieren¹.



Es wurde die intermediäre Bildung des Thiaphosphirens **7** angenommen, das den Ring zum Phosphaethinsulfid **2** als 1,3-Dipol öffnet. Das aus **2** durch Extrusion von Schwefel gebildete Phenylphosphaethin **11** müßte mit **2** in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu **6** reagieren.

5 reagiert mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in siedendem Benzol in Gegenwart von KF/[18]-Krone-6 zu einem Thiaphosphol ab (farblose Nadeln, Schmp. 60-62 °C (Benzol/Petrolether/Acetonitril), Ausb. 14 %; MS (70 eV) : $m/z = 294$ (M^+ , $C_{16}H_{20}O_4PS$); ^{31}P -NMR ($CDCl_3/CHCl_3$) : $\delta = 210.8$ ppm; IR (KBr) : ν (CO) = 1730, 1715 cm^{-1}). Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse können wir nun zeigen, daß es sich hierbei nicht um das 1,2 λ^3 -Thiaphosphol **8**, sondern um das 1,3 λ^3 -Thiaphosphol **9** handelt ²:

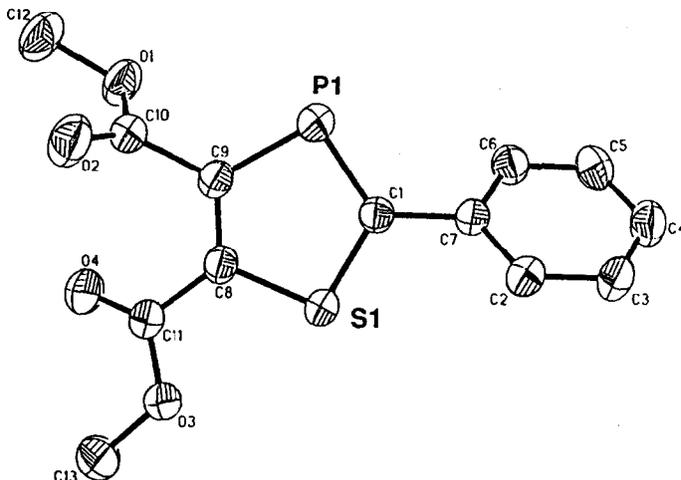
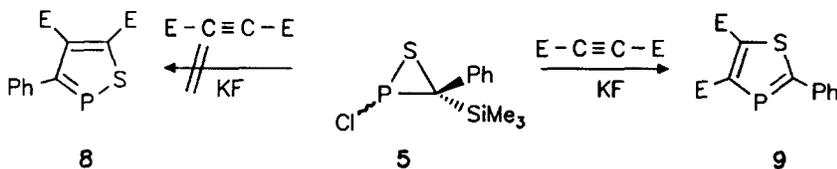
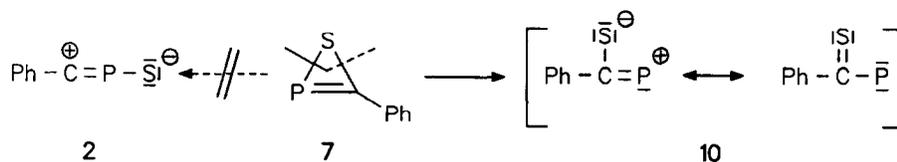


Abb. 1: Röntgenstruktur von 1,3 λ^3 -Thiaphosphol **9** ².

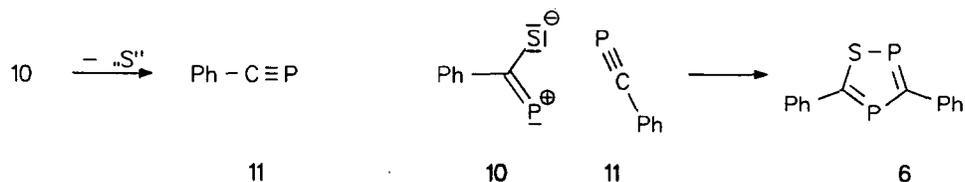
Bindungslängen (Å), S-1/C-1 1.699 (2); C-1/P-1 1.715 (2); P-1/C-9 1.761 (2); C-9/C-8 1.365 (3); C-8/S-1 1.713 (2); C-9/C-10 1.500 (3); C-8/C-11 1.484 (3); C-1/C-7 1.484 (3).

Bindungswinkel (°), S-1/C-1/P-1 117.1 (1); C-1/P-1/C-9 93.8 (1) P-1/C-9/C-8 116.8 (2); C-9/C-8/S-1 116.1 (1); C-8/S-1/C-1 96.2 (1).

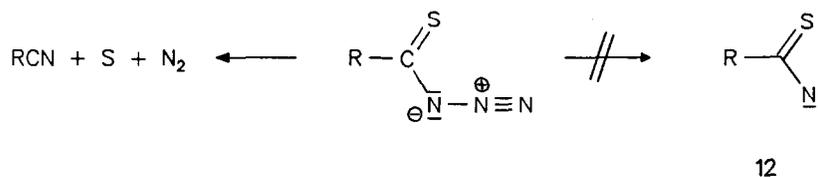
Dieser Befund ist so zu deuten, daß das Thiaphosphiren **7** den Ring nicht zum Phosphaethinsulfid **2**, sondern zum Thiocarbonylphosphiniden **10** öffnet:



Das Thiadiphosphol **6** wird also nicht aus dem Phosphaethinsulfid **2**, sondern durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Thiocarbonylphosphiniden **10** an das Phosphaethin **11** gebildet, **11** muß aus **10** durch Abspaltung von Schwefel entstehen:

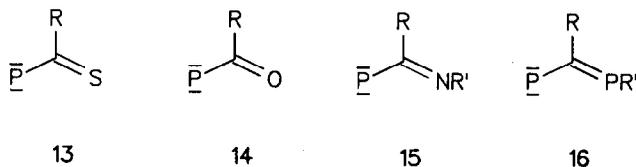


Die **10** entsprechenden Thioacylnitrene **12** sind als reaktive Zwischenstufen nicht bekannt, da es geeignete Vorstufen, z.B. Thioacylazide, bislang nicht gibt. 1,2,3,4-Thiatriazole zerfallen über die durch reversible Ringöffnung entstehenden Thioacylazide direkt zu Nitril, Schwefel und Stickstoff, ohne daß intermediär Thioacylnitrene **12** als Zwischenstufen durchlaufen werden ³:



Acylnitrene selbst gehen zwar glatt mit Alkenen (2+1)-Cycloadditionen zu Aziridinen ein, (3+2)-Cycloadditionen mit Acylnitrenen als 1,3-Dipolen wurden indes bislang nur im Fall des Ethoxycarbonylnitrens beobachtet ⁴.

Der Nachweis des Thiocarbonylphosphinidens **10** erlaubt die Annahme, daß neben den Thioacylphosphinidenen **13** (z.B. **10**) auch Acylphosphinidene **14**, Iminophosphinidene **15**, Phosphaalkenphosphinidene **16** als reaktive Zwischenstufen grundsätzlich existent sein sollten ⁵:



Literatur

- [1] G. Märkl, W. Hölzl, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 4501.
- [2] Röntgenstrukturanalyse von **2**: AED II, Siemens Stoe, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ps}$, $M = 294.26$, Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $P2_1/a$, Gitterkonst. mit 25 Reflexen im 2θ -Bereich $15\text{--}27^\circ$, $a = 11.821(7)$, $b = 7.834(5)$, $c = 14.86(1) \text{ \AA}$, $\beta = 104.52(5)^\circ$, $V = 1332.35 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 608$; Datensammlung: Einkristall: $0.15 \times 0.5 \times 0.8 \text{ mm}^{-3}$; ω -scan, 2θ -Bereich $3\text{--}60^\circ$ in $h\ 0/17$, $k\ 0/12$, $l\ \text{--}21/21$, 4329 gemessene Reflexe, davon 2849 unabhängig ($I > 2\sigma(I)$); Absorptionskorrektur (empirisch) mit 6 Reflexen im 2θ -Bereich $7\text{--}44^\circ$; relative Transmissionsfaktoren: min. 0.876, max. 0.983; Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXTL PLUS) 173 LS-Parameter; Restelektronendichte $-0.21, +0.27 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; $R = 0.041$; $R_w = 0.040$, $\text{GOF} = 2.60$, (shift/esd)-max. = 0.002. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldhafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55776, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] A. Holm, L. Carlsen, E. Larsen, *J.Org.Chem.* **43** (1978) 4816.
- [4] R. Huisgen, H. Blaschke, *Tetrahedron Lett.* **22** (1964) 1409; siehe auch J. Meinwald, D.H. Aue, *J.Am.Chem.Soc.* **88** (1966) 2849.
- [5] Ein Iminophosphiniden vom Typ **5** ($R = t\text{-Bu}$, $R' = \text{Ph}$), das über ein Azaphosphiren (analog dem Thia-phosphiren **7**) mit einem Phosphaethimin vom Typ **3** ($R = t\text{-Bu}$, $R' = \text{Ph}$) bzw. dem Carbenmesomeren im Gleichgewicht steht, wurde von M. Regitz postuliert (W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **43** (1987) 3247).

(Received in Germany 20 December 1991)