

Preliminary communication

Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination

XXV *. Cyclopropenyl-phosphaalkene, Edukte zur Synthese stabiler 2H-Phosphole

Frank Zurmühlen und Manfred Regitz *

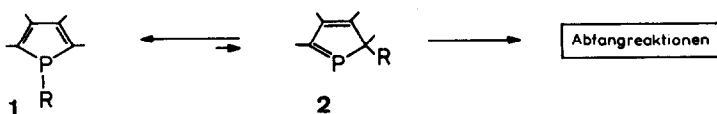
Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Juli 1987)

Abstract

Reaction of a cyclopropenylum salt with lithium bis(trimethylsilyl)phosphide · 2 THF yields a phosphinocyclopropene. Replacement of a trimethylsilyl group by lithium followed by acylation with acid chlorides and relocation of silyl group leads to cyclopropenylphosphaalkenes which isomerize to the hitherto unknown 2H-phospholes. The phospholes are characterized by hydrolysis as well as by cycloaddition reactions.

1H-Phosphole **1** besitzen $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor und stellen gut untersuchte Heteroaromaten dar [2]. Im Gegensatz dazu sind die isomeren 2H-Phosphole **2**, für die das Phosphaalken-Strukturinkrement mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor typisch ist, weitgehend unbekannt. Bisher gelang es nur, deren intermediäres Auftreten bei thermischen Substituentenverschiebungen an **1** durch Diels–Alder-Reaktion [3], Dimerisierung [4] und Metallkomplexierung [4,5] nachzuweisen.



Mit der Synthese von sterisch anspruchsvoll substituierten Cyclopropenyl phosphaalkenen (**6**) schaffen wir die Voraussetzungen für die offenbar erforderliche kinetische Stabilisierung der 2H-Phosphole **2**.

Setzt man das Cyclopropenylumsalz **3** [6] mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF [7] in Tetrahydrofuran bei 20 °C um, so erhält man in hoher Ausbeute das

* Teil XXIV: siehe Lit. 1.

Tabelle 1

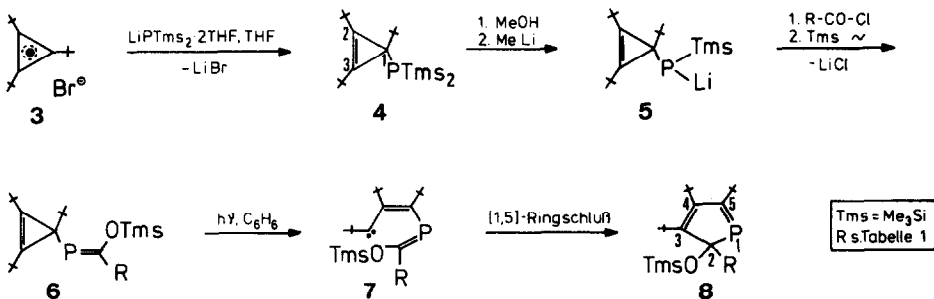
Ausbeute an **8** und ^{31}P -NMR-Daten von **6** und **8**

R in 6 , 7 , 8	^{31}P -NMR ^a		Ausb. an 8 (%) ^b
	6	8	
a: C_6H_5	191	159	91
b: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6	192	152	76
c: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -2,4,6	202	154	74
d: CH_3	173	142	83

^a C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 (extern). ^b Die Ausbeuten beziehen sich auf **5**, H statt Li.

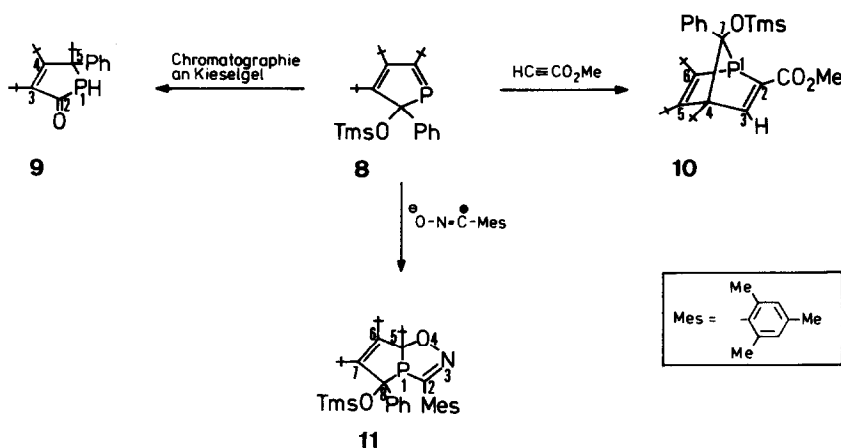
Cyclopropenylphosphan **4**. Konstitutionell ist es durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie abgesichert (s. experimenteller Teil) und durch die Hochfeldlage der ^{31}P -Resonanz ($\delta -136$ ppm) charakterisiert. Solvolysiert man **4** mit einem Äquivalent Methanol in Ether [8*], so gelangt man in einer langsamen Reaktion zum monosilylierten Cyclopropenylphosphan **5** (H statt Li). Dessen PH-Gruppe gibt sich im IR- (ν 2350 cm^{-1}) und ^1H -NMR-Spektrum (δ 2.36 ppm (d, $^1J(\text{P},\text{H})$ 209 Hz)) zu erkennen; der Phosphor erfährt durch die Entsilylierung einen Tieffeldshift ($\delta -106$ ppm (d, $^1J(\text{P},\text{H})$ 209 Hz)).

Lithiiert man das sekundäre Phosphan mit Methyllithium zu **5** und setzt dieses mit Carbonsäurechloriden um [9*], so erhält man die Cyclopropenyl-phosphaalkene **6a–6d** als gelbe, hydrolyseempfindliche Öle. Sie sind durch die Tieffeldlage der ^{31}P -Resonanzen (Tabelle 1) gekennzeichnet. Die für **4** und **5** (H statt Li) vorhandene Aufspaltung der Silyl-Methylgruppe durch den Phosphor geht bei der Phosphaalkenbildung verloren (s. die ^1H -NMR-Daten von **6a**) und zeigt damit indirekt den [1,3]-Silylshift an. In dem beispielhaft für **6a** aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum absorbiert der Phosphaalken-Kohlenstoff erwartungsgemäss bei reichlich tiefem Feld (δ 200.1 ppm (d, $^1J(\text{P},\text{C})$ 62.8 Hz)).



Bestrahlt man die Phosphaalkene **6a–6d** in Benzol, so isomerisieren sie sehr selektiv zu den 2H-Phospholen **8a–8d**. Sie stellen die ersten stabilen Vertreter dieser Stoffklasse dar; der eigentliche Umlagerungsschritt ist bisher unbekannt. Die 2H-Phosphole stellen gelbe, thermisch stabile aber sehr hydrolyseempfindliche Öle dar. In den ^{31}P -NMR-Spektren (s. Tabelle 1) ist der Übergang **6a–6d** $\rightarrow$ **8a–8d** in jedem Fall mit einem deutlichen Hochfeldshift verbunden. Die Konstitution von **8a** ist ferner durch den kompletten Satz ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Daten (s.

* Die Literaturnummern mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.



experimenteller Teil) abgesichert. Bezüglich des Reaktionsablaufes nehmen wir an, dass die Phosphabutadienylcarbene **7** (oder entsprechende 1,5-Diradikale [10*]) als Zwischenstufen der Isomerisierung auftreten.

Chromatographiert man **8a** an nicht ausgeheiztem Kieselgel, so erhält man unter solvolytischer Abspaltung der Trimethylsilylgruppe sowie nachfolgender Phenyl- und Wasserstoff-Verschiebung das Dihydrophospholon **9**. Dessen Carbonsäurephosphid-Gruppierung gibt sich eindeutig im IR- (ν 2370 (PH), 1650 cm^{-1} (CO)), ^1H - (δ 4.80 ppm (d, $^1J(\text{P},\text{H})$ 230 Hz, Ph)), ^{13}C - (δ 216.8 (d, $^1J(\text{P},\text{C})$ 43.1 Hz, CO)) und ^{31}P -NMR-Spektrum (δ -14 ppm (d, $^1J(\text{P},\text{H})$ 230 Hz)) zu erkennen.

Der Diencharakter von **8a** kommt in der Umsetzung mit Acetylen-carbonsäuremethylester zum Ausdruck, die das 1-Phosphanorbornadien **10** liefert. Schliesslich lässt sich das Phosphaalken-Inkrement von **8a** chemisch unmittelbar durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Mesitylnitriloxid zum Heterobicyclus **11** nachweisen. In beiden Produkten kommt der Übergang von $\lambda^3\sigma^2$ - in $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor durch eine markante Hochfeldverschiebung zum Ausdruck (δ -53 bzw. -145 ppm); die übrigen NMR-spektroskopischen Daten (s. experimenteller Teil) bedürfen keiner Interpretation.

Mesitylsulfin- und auch Mesitylsulfonsäurechlorid reagieren, wie orientierende Versuche zeigen, mit **5** wie Carbonsäurechloride, wobei die Isomerisierung zu den **8** analogen Produkten schon spontan bei Raumtemperatur abläuft [11*].

Experimenteller Teil

(1,2,3-Tri-*t*-butylcyclopropen-1-yl)-bis(trimethylsilyl)phosphan (**4a**). Zu der Suspension von 7.5 g (26.0 mmol) **3** [6] in 200 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei 20 °C 8.6 g (26.0 mmol) $\text{LiP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ [7] in 50 ml Tetrahydrofuran, dampft nach 12 h ein und nimmt den Rückstand in 250 ml Pentan auf. Man zentrifugiert LiBr ab, entfernt das Solvens im Vakuum und destilliert im Kugelrohr. Ausb. 9.2 g (92%) farbloses, alsbald erstarrendes Öl vom Sdp. 170–180 °C (Ofentemp.)/ 10^{-3} mbar. ^1H NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.60 (d, $^3J(\text{P},\text{H})$ 4.4 Hz, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (s, 9H, *t*-Bu), 1.40 (s, 18H, *t*-Bu). ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ (ppm) 6.0 (d, $^2J(\text{P},\text{C})$ 13.0 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.1, 31.8 ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$), 31.9 ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$), 38.8 (d, $^2J(\text{P},\text{C})$ 5.0 Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$), 44.2 (d, $^1J(\text{P},\text{C})$ 40.7 Hz, C(1)), 131.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C})$ 7.0 Hz, C(2)/C(3)). ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ -136 ppm.

(1,2,3-Tri-*t*-butylcyclopropen-1-yl)-(α -trimethylsilyloxy-benzyliden)phosphan (**6a**). Zu der Lösung von 5.6 g (14.6 mmol) **4** in 10 ml Ether gibt man bei 20 °C 0.6 ml (14.6 mmol) Methanol in 5 ml Ether und dampft nach 8 Tagen (¹H-NMR-Kontrolle) ein. Kugelrohrdestillation liefert 4.4 g (100%) Phosphan **5** (H statt Li) als farbloses Öl vom Sdp. 120–125 °C (Ofentemp.)/10⁻³ mbar. IR(Film): ν 2350 cm⁻¹ (PH). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 2.36 (d, ¹J(P,H) 209 Hz, PH) ³¹P NMR (C₆D₆): δ 106 (d, ¹J(P,H) 209 Hz). Zu der Lösung von 3.2 g (10.2 mmol) **5** (H statt Li) in 10 ml Ether tropft man unter Rühren bei -77 °C 10 ml 1.05 M Methyllithium-Lösung in Ether, lässt auftauen und rührt 3 h nach. Nach erneutem Abkühlen auf -77 °C tropft man 1.4 g (10.2 mmol) Benzoylchlorid in 20 ml Pentan zu, belässt noch 12 h bei 20 °C, zentrifugiert LiCl ab und dampft ein. Ausb. 3.8 g (95%) gelbes Öl. ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 0.37 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.26 (s, 18H, *t*Bu), 1.80 (s, 9H, *t*Bu), 7.60 (m, 5H, Aren-H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 2.3 (Si(CH₃)₃), 30.5, 30.8 [(H₃C)₃C], 31.8 ((H₃C)₃C), 34.7 (d, ¹J(P,C) 45.0 Hz, C(1)), 37.2 (d, ²J(P,C) 17.9 Hz, (H₃C)₃C), 127.5–129.8 (Aren-C), 128.8 (d, ²J(P,C) 6.1 Hz, C(2)/C(3)), 200.1 (d, ¹J(P,C) 62.8 Hz, C-Phosphaalken).

3,4,5-Tri-*t*-butyl-2-phenyl-2-trimethylsilyloxy-1-phosphacyclopenta-3,5-dien (**8a**). Die Lösung von 3.2 g (7.9 mmol) **6a** in 50 ml Benzol wird 2 h bestrahlt (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter), im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 2.9 g (91%) gelbes Öl vom Sdp. 170–180 °C (Ofentemp.)/10⁻³ mbar. ¹H NMR (C₆D₆): δ (ppm) 0.19 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 1.28, 1.37, 1.46 (jeweils s, 9H, *t*-Bu), 7.35 (m, 5H, Aren-H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 1.9 (Si(CH₃)₃), 30.3, 30.5, 30.9 ((H₃C)₃C), 37.1 (d, ²J(P,C) 6.9 Hz, (H₃C)₃C), 37.3 (d, ³J(P,C) 4.2 Hz, (H₃C)₃C), 37.9 [d, ³J(P,C) 3.9 Hz, (H₃C)₃C], 42.8 (d, ¹J(P,C) 51.4 Hz, C(2)), 127.5–128.2 (Aren-C), 132.3 (d, ²J(P,C) 14.6 Hz, C(3)), 141.8 (d, ²J(P,C) 25.3 Hz, C(4)), 194.7 (d, ¹J(P,C) 68.7 Hz, C(5)).

3,4,5-Tri-*t*-butyl-5-phenyl-1-phosphacyclopent-3-en-2-on (**9**). 2.9 g (7.2 mmol) **8a** werden an 150 g Kieselgel Woelm (0.063–0.2 mm) mit 500 ml Ether/Petrolether (30–75 °C) 1/10 chromatographiert, wobei man 2.2 g (87%) gelbes Öl erhält. IR(Film): ν 2370 (PH), 1650 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 0.95 (s, 9H, *t*-Bu), 1.20 (s, 18H, *t*-Bu), 4.80 (d, ¹J(P,H) 230 Hz, 1H, PH), 7.50 (m, 5H, Aren-H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 30.2, 30.4 ((H₃C)₃C), 30.8, 31.7 ((H₃C)₃C), 37.6 (d, ¹J(P,C) 35.3 Hz, C(5)), 129.9, 128.4, 128.6, 132.5 (Aren-C), 130.4 (d, ²J(P,C) 9.0 Hz, C(3)), 141.9 (d, ²J(P,C) 25.6 Hz, C(4)), 216.8 (d, ¹J(P,C) 43.1 Hz, C(2)). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ ppm -14 (d, ¹J(P,H) 230 Hz).

4,5,6-Tri-*t*-butyl-7-phenyl-7-trimethylsilyloxy-1-phosphabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (**10**). Zu der Lösung von 0.48 g (1.2 mmol) **8a** in 15 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20 °C 0.09 g (1.2 mmol) Acetylen-carbonsäure-methylester in 15 ml Ether und dampft nach 2 Tagen im Vakuum ein. Ausb. 0.33 g (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 87 °C (aus Pentan bei -77 °C). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 0.28 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.18, 1.21, 1.36 (jeweils s, 9H, *t*-Bu), 3.44 (s, 3H, Me-Ester), 6.9–8.1 (m, 5H, Aren-H), 7.89 (d, ³J(P,H) 16.5 Hz, 1H, Olefin-H), ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 0.1 (Si(CH₃)₃), 30.2, 30.5, 31.5 ((H₃C)₃C), 34.4 ((H₃C)₃C), 36.9 (d, ³J(P,C) 9.6 Hz, (H₃C)₃C), 39.2 (d, ²J(P,C) 15.9 Hz, (H₃C)₃C), 50.9 (s, CH₃-Ester), 51.8 (d, ²J(P,C) 12.0 Hz, C(4)), 77.6 (d, ¹J(P,C) 22.9 Hz, C(7)), 124.0–129.8 (Aren-C), 131.4 (d, ²J(P,C) 9.0 Hz, C(5)), 132.1 (d, ²J(P,C) 8.3 Hz, C(3)), 139.8 (d, ¹J(P,C) 16.1 Hz, C(2)), 157.7 (d, ¹J(P,C) 21.2 Hz, C(6)), 169.4 (d, ²J(P,C) 11.2 Hz, CO). ³¹P-NMR(C₆D₆): δ -53 ppm.

*5,6,7-Tri-*t*-butyl-2-mesityl-8-phenyl-8-trimethylsilyloxy-4,3-oxaza-1-phosphabicyclo [3.3.0]octa-2,6-dien (11)*. Zu der Lösung von 0.52 g (1.3 mmol) **8a** in 10 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20 °C 0.21 g (1.3 mmol) Mesitylnitriloxid [12] in 20 ml Ether und dampft nach 12 h in Vakuum ein. Ausb. 0.49 g (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 98 °C (aus Pentan bei –77 °C). ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 0.30 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.12, 1.14, 1.19 (jeweils s, 9H, *t*-Bu), 2.23 (s, 3H, Me-Aren), 2.36 (s, 6H, Me-Aren), 6.8 (s, breit, 2H, Aren-H), 7.1–8.3 (m, 5H, Aren-H). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ –145 ppm.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.P.O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, und P. Binger, J. organomet. Chem., (1987) im Druck.
- 2 Übersicht: F. Mathey in Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 10, S.1 ff., Wiley, New York, 1980.
- 3 F. Mathey, F. Mercier, und C. Charrier, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4595.
- 4 C. Charrier, H. Bonnard, G. DeLauzon, S. Holand und F. Mathey, Phosphorus Sulfur, 18 (1983) 51.
- 5 S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, und A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 826.
- 6 A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, und M. Regitz, Chem. Ber., 115 (1982) 2965.
- 7 G. Fritz, und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 112.
- 8 Der Zeitbedarf für die Reaktion **4** → **5** (H statt Li) lässt sich auf ca. 12 h reduzieren, indem man zunächst beide Trimethylsilylgruppen mit überschüssigem Methanol abspaltet und anschliessend eine Silylgruppe wieder mit Methyllithium/Chlortrimethylsilan einführt.
- 9 Erste Phosphaalkensynthesen nach diesem Prinzip s. G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 430 (1977) 66.
- 10 Zur photochemischen Ringöffnung von Cyclopropenen s. A. Padwa, Acc. Chem. Res., 12 (1979) 310.
- 11 Ueber den Aufbau von P/S-Doppelbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor auf diesem Wege wurde kürzlich erstmals berichtet: F. Zurmühlen und M. Regitz, Angew. Chem., 99 (1987) 65; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 (1987) 83.
- 12 C. Grundmann und J.M. Dean, J. Org. Chem., 30 (1965) 2809.