

λ^3 -1H-Phosphirene durch Wasserstoff-Eliminierung von λ^3 -Phosphiranen

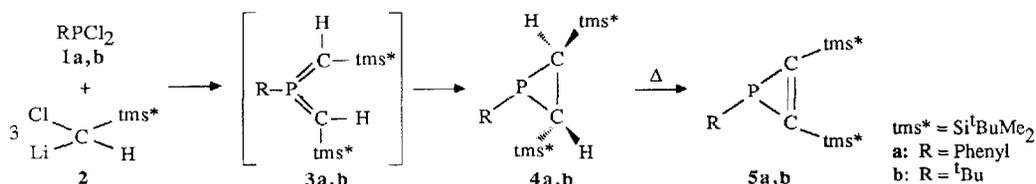
H.J. Metternich und E. Niecke*

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

Professor Oskar Glemser zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary: A new synthetic route to 1H-phosphirenes is reported. In the reaction of dichlorophosphanes **1a,b** with the carbenoid **2** $^t\text{BuMe}_2\text{Si}(\text{H})\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ the bis(methylene)phosphoranes $\text{RP}[\text{C}(\text{H})\text{Si}^t\text{BuMe}_2]_2$ **3a,b** are obtained, which rearrange at low temperatures to yield the phosphiranes **4a,b**. In the subsequent decomposition of **4a,b** the extrusion of H_2 leads to the formation of the phosphirenes **5a,b**.

λ^3 -1H-Phosphirene sind aufgrund ihrer besonderen Bindungssituation gleichermaßen für den Theoretiker und den präparativ tätigen Chemiker von Interesse¹. Umso mehr verwundert es, daß für die Darstellung dieser gespannten Heterocyklen nur zwei Wege beschrieben sind: die Übertragung eines RP-Fragmentes auf, im allgemeinen elektronenreiche, Alkine^{1,2} und die nucleophile Substitutionen an P-funktionalisierten 1H-Chlorphosphiren³. Wir berichten hier über einen weiteren Zugang zu dieser Verbindungsklasse, nämlich die Abspaltung von Wasserstoff wenig oberhalb Raumtemperatur aus $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphiranen.



Dieser Weg ergab sich bei Untersuchungen zur Synthese und Isomerisierung von Bis(methylen)phosphoranen⁴.

So führt die Umsetzung der Dichlorphosphane **1a,b** mit drei Äquivalenten des Lithiumcarbenoids **2** zur Bildung der Bis(methylen)phosphorane **3a,b**, die sich oberhalb von -90°C zum thermodynamisch stabileren Isomeren, den $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphiranen **4a,b** umlagern^{4,5}. Diese spalten bereits bei Temperaturen oberhalb von 20°C (R= ^tBu) bzw. 60°C (R=Ph) Wasserstoff ab und bilden die λ^3 -Phosphirene **5a,b**. Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **4a** und **5a,b** sind durch Elementaranalysen, Massenspektren und NMR-spektroskopisch belegt⁶. Im ^{31}P -NMR-Spektrum geben sich die Dreiring-Systeme durch Verschiebungswerte bei hohem Feld zu erkennen, wobei die Resonanzabsorptionen beim Übergang zu den ungesättigten Verbindungen eine zusätzliche Hochfeldverschiebung erfahren. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die in der Literatur erfaßten Phosphirane und Phosphirene beobachtet^{1,7}. Die starke Entschirmung der Ringkohlenstoffatome⁸ im ^{13}C -NMR-Spektrum grenzt die ungesättigten Ringverbindungen **5a,b** eindeutig von ihren Vorläufer-Molekülen, den Phosphiranen ab.

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

Literatur und Anmerkungen

1. F. Mathey, *Chem. Rev.* **90** (1990) 997.
2. Als Synthesebausteine werden terminale Phosphiniden-Komplexe eingesetzt^{2a,b}, aber auch die Umsetzung von Phospheniumkationen und nachfolgende Reduktion der auf diese Weise erzeugten Phosphireniumionen^{2c-e} führt zum erwünschten Produkt. (a) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984** 45. - (b) F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1323. - (c) K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **24** (1984) 643. - (d) S. Lochschmidt, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2635. - (e) J. M. Vural, S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988** 462.
3. Das 1H-Chlorphosphiren wird durch Umlagerung eines α -Chlorsubstituierten 2H-Phosphirens erhalten. O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 225.
4. H. J. Metternich, G. David, E. Niecke, P. Becker, H. Brombach, M. Leuer, *Chem. Ber.* zur Veröffentlichung eingereicht.
5. R. Appel, *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Hrsg.) Thieme Verlag (1990) 367.
6. **Experimentelles:** 3168 mg (16 mmol) **2**⁴ werden in einem Gemisch von THF (50 ml) und Diethylether (20 ml) gelöst und bei -80°C mit 16 mmol n-Butyllithium versetzt. Es wird 30 min gerührt und anschließend werden 5 mmol **1** (a: 895 mg Phenyl-, b: 795 mg *t*-Butyl-dichlorphosphan) in 12 ml Diethylether langsam zugetropft. Nach einstündigem Rühren, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.
Phenyl-2,3-bis[(tert-butyl-dimethyl)-silyl]-1H λ^3 -phosphiran (4a): bp. 38°C / 10⁻⁵ Torr. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -163.9 (dez, *J* = 12.3 Hz). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 135.8 (d, *J* = 14.8 Hz, C₂), 132.4 (d, *J* = 51.2 Hz, C₁), 128.5 (d, *J* = 3.6 Hz, C₃), 128.2 (d, *J* = 1.9 Hz, C₄), 29.2 und 28.1 (s, SiCC), 28.3 (d, *J* = 29.5 Hz, PC), 20.3 und 18.2 (s, SiC), -6.5 (s, SiCH₃). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.20 (br, 5H, C₆H₅), 1.55 (s, PCH), 1.16 (s, 6H, SiCCH₃), 0.95 (s, 12H, SiCCH₃), 0.21 (d, *J* = 5.6 Hz, 6H, SiCH₃), 0.13 (d, *J* = 4.6 Hz, 6H, SiCH₃).
1-tert-Butyl-2,3-bis[(tert-butyl-dimethyl)-silyl]-1H λ^3 -phosphiran (4b): ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -125.7.
Phenyl-2,3-bis[(tert-butyl-dimethyl)silyl]-1H λ^3 -phosphiren (5a): Eine Lösung von 2 mmol **25h** in 6 ml Toluol wird 2 h auf 60°C erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert: Ausbeute 30%, 217 mg - bp. 66°C / 10⁻³ Torr. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -215.6. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 140.7 (d, *J* = 63.1 Hz, PC), 140.1 (d, *J* = 42.1 Hz, C₁), 130.1 (d, *J* = 13.5 Hz, C₂), 128.3 (d, *J* = 2.2 Hz, C₃), 127.7 (d, *J* = 5.7 Hz, C₄), 26.8 (d, *J* = 1.3 Hz, SiCC), 18.2 (s, SiC), -0.8 (s, SiCH₃), -4.3 (s, SiCH₃). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.13 (m, 5H, C₆H₅), 0.96 (s, 18H, SiCCH₃), 0.24 (s, 12H, SiCH₃). - MS (50 eV / 700 μ A): *m/z* (%) = 362 (1.7) [M⁺], 254 (9) [(*t*BuMe₂SiC)₂⁺], 197 (100)[(*t*BuMe₂SiC)₂⁺-C₄H₉] und weitere Fragmente. - Elementaranalyse: ber. C 66.26 H 9.74 gef. C 65.39 H 9.68.
1-tert-Butyl-2,3-bis[(tert-butyl-dimethyl)silyl]-1H λ^3 -phosphiren (5b): Ausbeute 45%, 769 mg. - bp. 66°C / 10⁻² Torr. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -181.5 (dez, *J* = 12.3 Hz). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 149.9 (d, *J* = 67.8 Hz, PC_{Ring}), 29.8 und 28.9 (s, PCC), 28.1 (d, *J* = 70.5 Hz, PC), 26.4 (s, SiCC), 21.7 (d, *J* = 1.8 Hz, SiCC), 18.2 (s, SiC), -3.7 (s, SiCH₃), -4.2 (d, *J* = 2.8 Hz, SiCH₃). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.00 (s, 18H, SiCCH₃), 0.93 (d, *J* = 11.1 Hz, 9H, CCH₃), 0.24 (s, 12H, SiCH₃). - MS (50 eV / 700 μ A): *m/z* (%) = 342 (0.5) [M⁺], 254 (15) [(*t*BuMe₂SiC)₂⁺], 197 (100)[(*t*BuMe₂SiC)₂⁺-C₄H₉] und weitere Fragmente. - Elementaranalyse: ber. C 63.11 H 11.48 gef. C 62.76 H 11.09.
7. E. Niecke, M. Leuer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 453.
8. Die Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen konnte mit Hilfe der DEPT-Aufnahmetechnik bestätigt werden.

(Received in Germany 9 July 1991)