

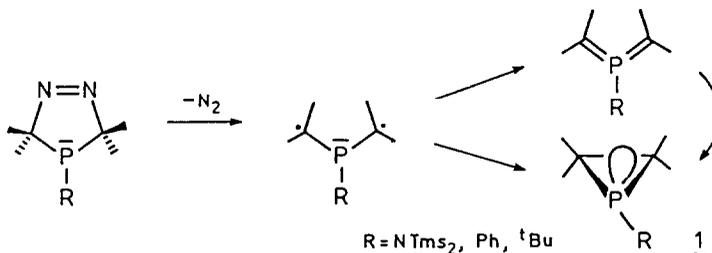
1-CHLOR-1-PHOSPHIRANE

G. Märkl*, W. Hölzl und I. Trötsch-Schaller
 Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

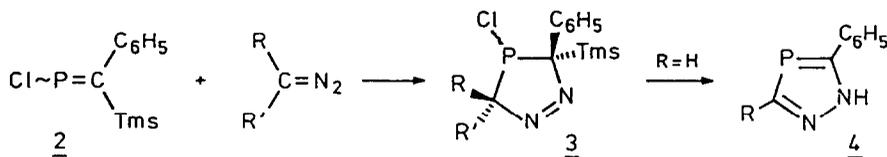
Summary: The title compounds are prepared by reaction of disubstituted diazomethanes with 1-chloro-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaalkene. The chemistry of the 1-chloro-1-phosphiranes is described.

Nach E. Niecke [1] bzw. R. Appel [2] entstehen bei der Umsetzung der Phosphaalkene $R-P=C(Tms)R'$ ($R=Tms_2N$, $R'=H$ [1]; $R=Ph$, tBu , $R'=Tms$ [2], $Tms=SiMe_3$) mit $TmsCH=N_2$, $tBuCH=N_2$ bzw. $Ph_2C=N_2$ die 1-R-substituierten Phosphirane 1.

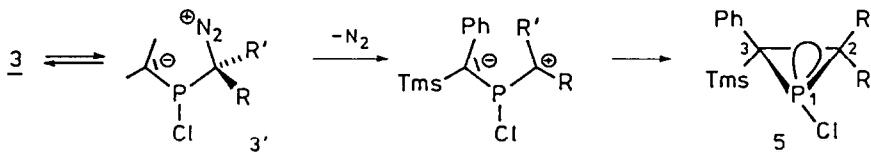
Die durch 1,3-dipolare Cycloaddition primär entstehenden Dihydrodiazaphosphole bilden nach N_2 -Eliminierung über die diradikalischen Zwischenstufen direkt oder über die Bis-methylen-phosphorane [3] 1:



Im Rahmen unserer Untersuchungen über Cycloadditionen an Phosphaalkene hatten wir gezeigt, daß bei der (3+2)-Cycloaddition von 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen 2 mit Diazomethan und monosubstituierten Diazomethanen 1,2,4λ³-Diazaphosphole 3 gebildet werden; die primär entstehenden Cycloaddukte 3 ($R'=H$) aromatisieren nach einer 1,3H-Verschiebung unter Eliminierung von Me_3SiCl zu 4.



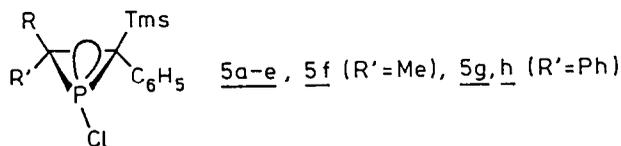
Bei der Umsetzung von 2 mit disubstituierten Diazomethanen (R,R'=Alkyl, Aryl) ist eine Aromatisierung zu 4 nicht mehr möglich, unter N₂-Abspaltung bilden sich die 1-Chlor-1-phosphirane 5. Unsere Untersuchungen über die Reaktion von λ³-Phosphininen und Azaphospholen mit Diazoalkanen [5] lassen nicht ausschließen, daß die Bildung wie der Zerfall von 3 (R=R'=Alkyl, Aryl) auch über die Diazoniumsalze 3' ablaufen kann und die Chlorphosphirane 5 nach N₂-Eliminierung aus 3' über dipolare Zwischenstufen entstehen:



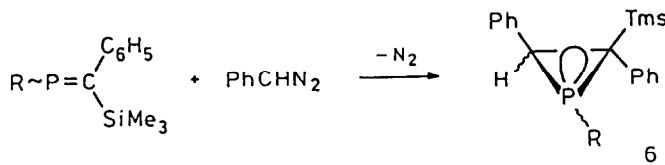
a: R,R' = C₆H₅; b: 2-C₁₀H₇; c: 4-MeOC₆H₄; d: Me; e: Fluorenyl;
f: R=C₆H₅, R' = Me; g: C₆H₅, 4-MeC₆H₄; h: C₆H₅, 4-MeOC₆H₄.

Die Chlorphosphirane 5 sind für R,R' = Aryl und R = Aryl, R' = Alkyl farblose kristalline Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen (Tab. 1). Die z. T. großen Schmelzbereiche rühren daher, daß 5 für R=R' 2 Chiralitätszentren, für R≠R' 3 Chiralitätszentren besitzt, so daß formal 2 bzw. 4 diastereomere Enantiomerenpaare entstehen können.

Aus NOED-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Enantiomerenpaare 5 mit der abgebildeten Geometrie jeweils die Hauptprodukte sind.



Bei Phosphoalkenen mit schlechten Abgangsgruppen am Phosphor können die 5 analogen Primäraddukte auch mit monosubstituierten Diazomethanen (R'=H) nicht mehr aromatisieren; es bilden sich analog [1-3] die Phosphirane 6 (Tab. 1).



a: R = (i-Prop)₂N; b: ^tBu

Tab. 1: Phys. und spektroskop. Daten der Phosphirane 5 und 6:

Verb.; Ausb. [%]; Schmp. [°C]; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, δ[ppm]), SiMe₃, R, R'; ³¹P-NMR (CDCl₃, δ[ppm]).

5a: 60; 157-159 (CH₃CN); -0.35 (d, ⁴J_{P/H} = 1.4 Hz), 6.42-7.61(m); -39.1.

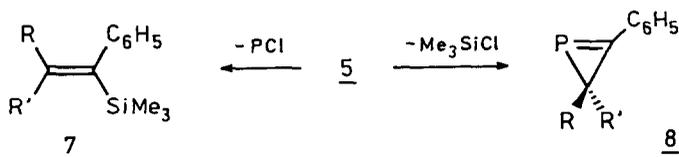
5b: 28; 168-172 (CH₃CN); -0.35 (d, 1.2 Hz), 6.76-8.14(m); -38.4.

5c: 43; 143-146 (Benzol/n-Pentan); -0.33 (d, 1.2 Hz), 6.31-7.49(m), OMe: 3.85, 3.64; -37.7.

- 5d: 53; farblose Flüssigkeit, Sdp. 70-90°C (Badtemp.)/10⁻²Torr; 0.14(s), Me: 1.65(d, ³J_{P/H}= 4.1 Hz), 0.85 (d, 18.1 Hz); -20.9; -0.10 (d, 1.4 Hz), Me: 1.30 (d, 14.1 Hz), 1.24 (d, 4.2 Hz); -40.2.
- 5e: 6; 139-147 (Benzol/n-Pentan); 0.10 (d, ⁴J_{P/H}= 1.5 Hz), 6.40-8.00(m); -22.9.
- 5f: 64; 57-62 (nach Dest. bei 120-130° (Badtemp.)/10⁻²Torr); -0.34 (d, ⁴J_{P/H}= 1.3 Hz), -0.22 (d, 1.0 Hz), Me: 1.56 (d, ³J_{P/H}= 3.9 Hz); 1.50 (4.1 Hz), 6.96-7.37 (m); -41.3, mit geringer Intensität -20.7, -16.9.
- 5g: 51; 122-128 (CH₃CN); -0.35 (d, 1.4 Hz), -0.34 (d, 1.3 Hz), Me: 2.39, 2.15; 6.30-7.60 (m); -39.2, -39.4.
- 5h: 45; 124-133 (CH₃CN); -0.35 (d, 1.3 Hz), -0.32 (d, 1.3 Hz); OMe: 3.85, 3.64; 6.32-7.56 (m); -38.0, -39.2.
- 6a: 38; 68-70 (Benzol/n-Pentan); -0.32 (d, 0.9 Hz), NCH(CH₃)₂: 0.92 (d, J_{H/H}= 6.7 Hz), 1.00 (d, 6.7 Hz), NCH<: 2.74-2.88 (m), H-2: 3.75 (d, ²J_{P/H}= 3.2 Hz), 7.07-7.87 (m); -92.2.
- 6b: 27; gelbes Öl, Sdp. 140-150° (Badtemp.)/10⁻⁴Torr; -0.30 (d, ⁴J_{P/H}= 0.8 Hz), C(CH₃)₃: 0.86 (d, ³J_{P/H}= 12.7 Hz), H-2: 3.58 (d, ²J_{P/H}= 4.8 Hz), 7.06-7.87 (m); -136.1.

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von 5 ($\delta = -17$ bis -41 ppm) weisen die größten Hochfeldverschiebungen von allen bislang bekannten Phosphirane auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum von 5a (CDCl₃, δ [ppm]), (J[Hz])), C-2: 55.7 (46.3), C-3: 46.5 (68.1), liegen die Werte vergleichbar ähnlichen, bekannten Phosphirane [6].

In den Massenspektren (70 eV) von 5 treten die Molekülpeaks nur mit geringer rel. Intensität auf, die wichtigsten Fragmentationen, die z. T. basepeaks sind, sind die Radikalkationen des durch Eliminierung von Chlorphosphiniden "PCl" gebildeten Olefins 7 und des durch Eliminierung von Me₃SiCl entstehende Phosphirens 8:



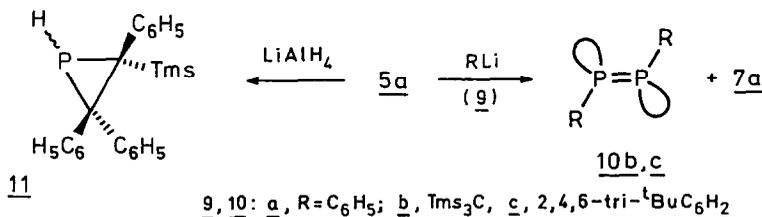
Die Chemie der 1-Chlorphosphirane 5 unterscheidet sich deutlich von der der bislang bekannten Phosphirane.

Versuche zur Darstellung der Phosphirene 8 durch F⁻-induzierte (KF/[18]-Krone-6; [n-Bu₄N]F auf Kieselgel) Eliminierung von TmsCl führen praktisch quantitativ unter Abspaltung von "PCl" zur Bildung der Alkene 7; die Thermolyse von 5 bei 200-220°C liefert das gleiche Ergebnis.

Die Halogenreaktivität der Chlorphosphirane 5 ist gegenüber der normaler offenkettiger und cyclischer Chlorphosphane ebenfalls bemerkenswert modifiziert.

Mit Grignardverbindungen (z. B. MeMgJ in siedendem Ether) ist keine Reaktion zu beobachten, mit RLi wird der Zerfall zu 7 induziert. Daß die

bei der S_N2 -Substitution anzunehmende trigonal-bipyramidale Zwischenstufe wegen der äquatorialen Anordnung des 3-Rings sterisch so gespannt ist, daß sie - unter Eliminierung von $R-P>$ - zu 7 zerfällt, läßt sich durch Umsetzung mit den Lithiumorganyle 9b,c wahrscheinlich machen; neben 7a entstehen die Diphosphene 10b,c [7] in Ausb. bis zu 20%.



Durch Reduktion mit LiAlH_4 läßt sich 5a zum 1H-1-Phosphiran 11 reduzieren, das aber nur in verd. etherischer Lösung in der Kälte stabil ist; bei Raumtemp. und in Substanz zerfällt 11 spontan zu 7a und polymerem "PH" ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), SiMe: -0.20 (s); P-H: 1.26 (d, $^1J_{\text{P/H}} = 168.7$ Hz); IR. $\nu(\text{PH})$: 2310 cm^{-1}).

Versuche, 11 mit RLi zum Phosphidion zu metallieren, führen ebenfalls zum Zerfall zu 7a.

LITERATUR

- [1] a) E. Niecke, W.W. Schoeller, D.-A. Wildbrecht, *Angew.Chem.* 93 (1981) 119; *Angew.Chem.Int.Ed. Engl.* 20 (1981) 131.
 b) E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrecht, W. Schoeller, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 1983, 1171.
- [2] a) R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem.Ber.* 119 (1968) 1977.
 b) R. Appel, C. Casser, *Chem.Ber.* 118 (1985) 3419.
- [3] R. Appel, D. Peters, D. Westerhaus, *Angew.Chem.* 94 (1982) 76; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 21 (1982) 80; siehe auch [1] und [2].
- [4] G. Märkl, I. Trötsch, *Angew.Chem.* 96, 899 (1984), *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.* 23 (1984) 901.
- [5] siehe z. B. G. Märkl, H.J. Beckh, K.K. Mayer, M.L. Ziegler, T. Zahn, *Angew.Chem.* 89, (1987) im Druck; Dissertation H.J. Beckh, Regensburg 1987.
- [6] E.L. Eliel, K.M. Pietrusiewicz, *Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy*, 3 (1979) 172, siehe auch [1a] und [2].
- [7] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, *Tetrahedron Lett.* 1982, 4941; M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J.Am.Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.

(Received in Germany 23 March 1987)