

Über Phosphinidene, VII<sup>1)</sup>**Additionen und Einschiebsreaktionen thermisch gebildeter Bruchstücke aus Pentaphenylcyclopentaphosphin**

Alfred Ecker und Ulrich Schmidt\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, A-1090 Wien, IX, Währinger Straße 38

Eingegangen am 15. Januar 1973

Additions- und Einlagerungs-Reaktionen des beim Erhitzen von Pentaphenylcyclopentaphosphin (**1**) gebildeten Phenylphosphinidens ( $\text{PhP}^{\ominus}$ ) werden untersucht: Bei 160°C reagiert **1** mit Tolan zu einer komplexen Mischung, aus der Tetraphenyl- $\Delta^3$ -1,2-diphospheten (**4**) isoliert wurde. Nach Umsetzung der Reaktionsmischung mit Schwefel oder Sauerstoff wurden das 1,3-Disulfid von Pentaphenyl- $\Delta^4$ -1,2,3-triphospholen (**9**) und das 1-Oxid des 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-3-phospholens (**10**) isoliert. — Bei der Reaktion von **1** mit Äthylallylsulfid wurde in großer Konzentration das Produkt der Einschlebung von Phenylphosphiniden in die C—S-Bindung nachgewiesen und nach Reaktion mit Schwefel als Allylphenyldithiophosphinsäure-äthylester (**13**) bestimmt.

**On Phosphinidenes, VII<sup>1)</sup>****Addition and Insertion Reactions of Thermically Generated Fragments from Pentaphenylcyclopentaphosphine**

Addition and insertion reactions of phenylphosphinidene ( $\text{PhP}^{\ominus}$ ), generated by heating pentaphenylcyclopentaphosphine (**1**), are investigated. At 160°C **1** reacts with tolane to form a complex mixture, from which tetraphenyl- $\Delta^3$ -1,2-diphosphetene (**4**) has been isolated. After reaction of the mixture with sulfur or oxygen pentaphenyl- $\Delta^4$ -1,2,3-triphospholene 1,3-disulfide (**9**) and 1,2,3,4,5-pentaphenyl-3-phospholene 1-oxide (**10**) have been found. — With allyl ethyl sulfide **1** forms the product of direct insertion of phenylphosphinidene into the C—S bond. After reaction with sulfur the insertion product has been determined as ethyl allylphenyldithiophosphinate (**13**).

Bildung und Abfangreaktionen der Phosphinidene ( $\text{RP}^{\ominus}$ ), der Analoga der Nitrene, sind Gegenstand der Abhandlungen dieser Reihe. Die ersten Versuche hatten zum Ziel, das bei der zu Cyclophosphinen führenden Behandlung von Phenylchlorphosphin mit Metallen eventuell zuerst gebildete Phenylphosphiniden durch Reaktion mit Disulfiden und Benzil abzufangen<sup>2,3)</sup>. Dabei wurden zwar in größerer Menge die erwarteten Produkte nachgewiesen (Benzoldithiophosphonigsäureester und spirocyclischer Benzolorthophosphonsäureester), der Reaktionsablauf ließ sich aber auch über metallorganische Zwischenprodukte und ohne die Annahme primär gebildeten Phenylphosphinidens deuten. — Die nächsten

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: A. Ecker und U. Schmidt, Monatsh. Chem. **102**, 1851 (1971).

<sup>2)</sup> U. Schmidt und Ch. Osterroht, Angew. Chem. **77**, 455 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 437 (1965).

<sup>3)</sup> U. Schmidt, I. Boie, R. Schröer und K. Grützmaier, Chem. Ber. **101**, 1381 (1968).

Versuche befaßten sich mit dem thermischen Zerfall der Cyclophosphine zu Phosphinidenen. Es zeigte sich, daß eine Mischung von Pentamethyl- und Pentaäthylcyclopentaphosphin schon bei 150°C schnell alle möglichen „gemischten“ Cyclophosphine bildet<sup>4)</sup>. — Die aus Pentaphenylcyclopentaphosphin (**1**) und auch Pentamethylcyclopentaphosphin bei der Thermolyse entstehenden Bruchstücke (in der Hauptsache wohl  $R\dot{P}$  und  $R-\dot{P}-P-R$ ) addierten sich an Diene unter Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Ringen und lagerten sich in die Disulfidbindung zu Dithiophosphonigsäureestern ein<sup>3)</sup>. Bei der Reaktion von Cyclophosphin mit Biphenylen konnte die Einschiebung in die C—C-Bindung zu 9-Phenyl-9-phosphafloren bewiesen werden<sup>1)</sup>. Schließlich gelang<sup>3)</sup> auch der direkte Nachweis von Phenylphosphiniden bei der Thermolyse von **1** durch „Pyrolysemassenspektroskopie“, bei der die Energie des Elektronenstroms so niedrig gewählt wurde, daß eine Fragmentierung des Cyclophosphins durch Elektronenstoß ausgeschlossen war.

Wir beschreiben im folgenden Reaktionen der bei der Pyrolyse von Pentaphenylcyclopentaphosphin gebildeten Bruchstücke mit Tolan und Äthylalylsulfid.

### Abfangversuche mit Tolan

Diphenylsilylen aus verschiedenen „Quellen“ wurde mehrfach durch Addition an Tolan nachgewiesen<sup>5)</sup>. Dabei isolierte man jedoch nicht das dreigliedrige Tetraphenylsiliren, sondern sein Dimeres, das Octaphenyl-1,4-disila-2,5-cyclohexadien. — Bei Additionsversuchen von Per(trifluormethyl)cyclophosphinen an Hexafluor-2-butan erhielt *Mahler*<sup>6)</sup> die per-trifluormethylierten Diphosphetene (Vierring) und Triphospholene (Fünfring).

Bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen wurde das bei 150°C schmelzende Isomere<sup>7)</sup> des Pentaphenylcyclopentaphosphins (**1**) eingesetzt. Es zersetzt sich langsam oberhalb seines Schmelzpunktes. In seinem Pyrolyseprodukt wurde Triphenylphosphin nachgewiesen<sup>8)</sup>. Auf Tetraphenyldiphosphin (**2**) schloß man<sup>8)</sup> aus dem Nachweis von Diphenylphosphinsäure, nachdem man das Pyrolyseprodukt oxidiert hatte. **2** konnten wir nachweisen, als wir nach 2stdg. Erhitzen des Cyclophosphins **1** auf 300°C mit Schwefel umsetzten und Tetraphenyldiphosphin-disulfid isolierten. Die bei der Pyrolyse entstehende rote unlösliche Substanz ist nicht roter Phosphor, sondern ein polymerer phenylierter Phosphorwasserstoff (**3**) der ungefähren Zusammensetzung  $(C_6H_5P_{17})_n$ . Triphenylphosphin, Tetraphenyldiphosphin, rotes Polymeres und ein gelbes Polymeres ungeklärter Zusammensetzung sind auch in größerer Konzentration in den Reaktionsprodukten der Abfangversuche enthalten.

Wir erhitzen ein Gemisch aus Pentaphenylcyclopentaphosphin (**1**) und Tolan 48 Stunden auf 170°C und isolierten chromatographisch Tetraphenyl- $\Delta^3$ -1,2-diphospheten (**4**) und in geringer Menge das 1-Oxid des 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-3-phospholens (**10**), das nur bei der Aufarbeitung durch Oxidation aus dem entsprechenden Phospholen entstanden sein kann. Analyse und Massenspektren dieser beiden Produkte stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Bei der Oxidation mit

4) U. Schmidt, R. Schröder und H. Achenbach, *Angew. Chem.* **78**, 307 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 316 (1966).

5) Zusammenfassung: W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **81**, 485 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 469 (1969).

6) W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2306 (1964).

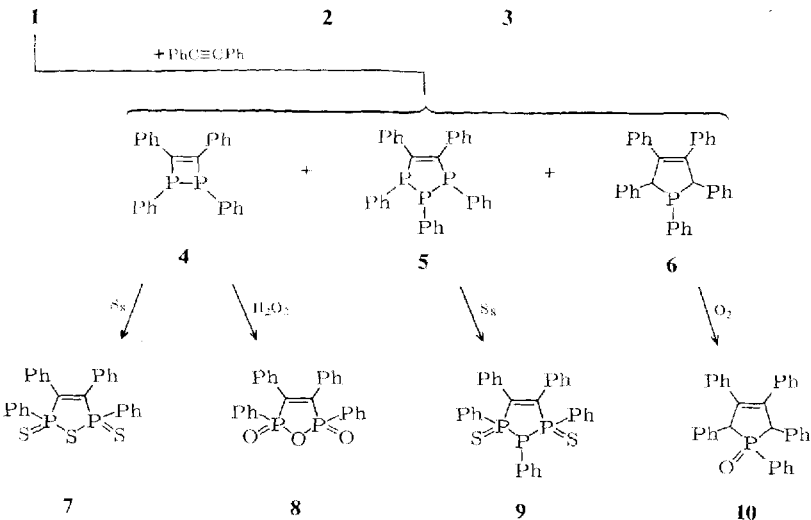
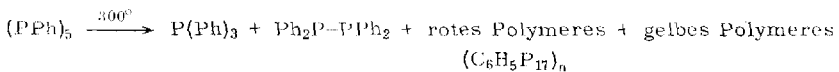
7) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147.

8) W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).

Wasserstoffperoxid bildet sich aus **4** unter Ringerweiterung das 2,5-Dioxid des Tetraphenyl- $\Delta^3$ -1,2,5-oxadiphospholens (**8**). Ganz analog läuft die Reaktion mit Schwefel zu **7** ab.

In einem zweiten Versuch wurde das Cyclophosphin-Tolan-Gemisch 250 Stunden auf 150–160°C erhitzt und anschließend, um Oxidation bei der Aufarbeitung auszuschließen, mit Schwefel umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurden dann das 2,5-Disulfid des Tetraphenyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiphospholens (**7**) — das Schwefelungsprodukt von **4** — und das 1,3-Disulfid des Pentaphenyl- $\Delta^4$ -1,2,3-triphospholens (**9**) isoliert.

Ein der Addition von Phenylphosphiniden an Tolan entsprechendes Phosphiren oder sein Dimeres, ein 1,4-Diphosphorin, haben wir nicht isolieren können. Die Reaktionsprodukte sind jedoch sehr komplexe Mischungen und enthalten neben den oben angeführten Verbindungen zahlreiche weitere Komponenten, die nicht abgetrennt werden konnten. — Es ist nicht auszuschließen, daß das Phospholenoxid **10** über eine Addition von Phosphiren an Tolan entstanden ist. Vielleicht wird auch zunächst Tetraphenylbutadien gebildet, an das sich Phenylphosphiniden addiert. Derartige Dienadditionen sind mehrfach beobachtet worden<sup>3)</sup>.



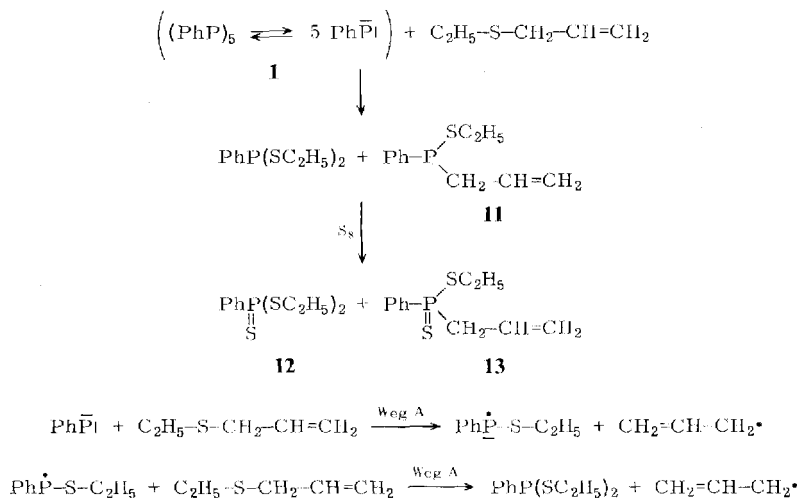
### Abfangversuche mit Äthylallylsulfid

Carbene schieben sich in die C–S-Bindung von Alkylallylsulfiden ein<sup>9)</sup>. Versuche, thermisch gebildetes Phenylphosphiniden in Äthylallylsulfid einzulagern, dürfen nicht wesentlich über 100°C angestellt werden, denn beim Schmelz- und Zersetzungspunkt des Cyclophosphins (150°C) ist auch der Thioäther nicht stabil. Nach 50stün-

<sup>9)</sup> Übersicht in: *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, S. 439, Academic Press, London und New York 1971; *W. Ando et al.*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3870 (1972).

digem Erhitzen von Äthylallylsulfid auf 160°C entsteht ein überaus kompliziertes Reaktionsgemisch, in dem sich mindestens 25 Komponenten gaschromatographisch erkennen lassen. Nach 70 Stunden bei 110°C sind dagegen keine Zersetzungsprodukte nachzuweisen.

Die Reaktion zwischen Cyclophosphin **1** und Äthylallylsulfid setzt bei 80°C ein. Nach 70 Stunden bei 100°C wurde das Produktgemisch mit Schwefel umgesetzt, um bei der Aufarbeitung die mögliche Michaelis-Arbuzow-Umlagerung des Allylphenylthiophosphinigsäure-äthylesters (**11**) in Äthylallylphenylphosphinsulfid aus-



zuschließen. Die Analyse des Produktes durch gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie zeigte, daß die Mischung in der Hauptsache aus Allylphenyl-dithiophosphinsäure-äthylester (**13**) und Benzoltrithiophosphonsäure-diäthylester (**12**) bestand (**13:12** = 3:2). Der Nachweis von **13** deutet auf eine Einlagerung von Phenylphosphiniden in die C-S-Bindung des Thioäthers hin. Der Trithiophosphonsäureester **12** ist möglicherweise auf dem Wege einer radikalischen Verdrängungsreaktion (Weg A) gebildet.

Wir danken dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

*Thermische Zersetzung des Pentaphenylcyclopentaphosphins (1):* 5 g **17**) werden 1 h unter N<sub>2</sub> auf 275°C erwärmt. Man erhöht dann die Temp. langsam; bei 300°C wird die bislang gelbe Schmelze orange, und ein roter Niederschlag fällt aus. Man erhitzt 1 h bei 325°C und kocht nach dem Erkalten 2 h unter N<sub>2</sub> mit 2 g Schwefel und 50 ml Chloroform. Danach filtriert man von 0.7 g rotem Polymeren ab. Aus der Lösung fällt man mit Aceton mehrere Fraktionen aus, die zwischen 90 und 160°C schmelzen und, wie Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgel zeigen, alle neben Schwefel und Triphenylphosphinsulfid eine dritte Substanz enthalten, deren R<sub>F</sub>-Wert (ca. 0.7; Laufmittel Benzol/Chloroform 3:1) zwischen dem von Schwefel und Triphenylphosphinsulfid liegt, und die man durch Umlösen der

Rohkristallisate aus Aceton und Eisessig anreichert. Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 205°C (Tetraphenyldiphosphin-disulfid + ca. 2 CCl<sub>4</sub>).

*Rotes Polymeres*

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P<sub>17</sub>)<sub>n</sub> (603.8) Ber. C 11.94 H 0.83 P 87.23 Gef. C 12.07 H 0.91 P 85.05

*Tetraphenyldiphosphin-disulfid (Disulfid von 2)*: Das Präparat vom Schmp. 205°C enthält ca. 2 mol Tetrachlorkohlenstoff, die sich auch durch wochenlanges Erhitzen i. Hochvak. auf 50°C nicht vollkommen entfernen ließen. Das IR-Spektrum des so gewonnenen Präparates stimmt überein mit dem in l. c.<sup>10)</sup> publizierten und enthält nur zusätzlich die CCl<sub>4</sub>-Bande bei 1600 cm<sup>-1</sup>. — Massenspektrum (bei 20°C erscheint zuerst das Spektrum von CCl<sub>4</sub>) (70 eV, 100°C): *m/e* 434 (M<sup>+</sup>, 6%), 262 (48%), 217 (100%), 183 (17%), 138 (78%), 107 (15%), 77 (31%), 63 (28%), 51 (24%).

*Reaktion von Pentaphenylcyclopentaphosphin (1) mit Tolan*

a) 1 g **1** und 2 g Tolan werden 48 h im Bombenrohr auf 170°C erhitzt. Das braungelbe Reaktionsprodukt wird an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Beim Entwickeln mit Petroläther (Sdp. 60°C) und Eluieren mit Petroläther/Benzol (mit steigenden Mengen Benzol) erhält man ca. 200 mg **4** vom Schmp. 155–156°C. Danach werden aus der folgenden Fraktion ca. 10 mg **10** vom Schmp. 324–327°C isoliert.

*Tetraphenyl-Δ<sup>3</sup>-1,2-diphospheten (4)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 155–156°C. — Massenspektrum (30 eV, 90°C): *m/e* 394 (27%), 393 (100%), 284 (9%), 216 (24%), 209 (99%), 183 (47%), 178 (35%), 138 (54%), 107 (23%), 77 (36%), 51 (10%).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>P<sub>2</sub> (394.4) Ber. C 79.69 H 5.11 Gef. C 79.21 H 5.20

*Tetraphenyl-Δ<sup>3</sup>-1,2,5-oxadiphospholen-2,5-dioxid (8)*: Durch Oxidation von **4** in Aceton mit 30proz. wäbr. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Farblose Kristalle vom Schmp. 183–185°C. — Massenspektrum (70 eV, 70°C): *m/e* 442 (99%), 441 (100%), 363 (28%), 301 (10%), 178 (98%), 152 (16%), 139 (5%), 125 (10%), 77 (44%), 47 (38%).

*1,2,3,4,5-Pentaphenyl-3-phospholen-1-oxid (10)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 324 bis 327°C. — Massenspektrum (30 eV, 140°C): *m/e* 482 (100%), 357 (9%), 303 (30%), 279 (15%), 265 (12%), 227 (10%), 202 (20%), 178 (40%), 165 (24%), 152 (10%), 125 (12%), 77 (10%), 47 (15%).

b) 2.1 g **1** und 4 g Tolan werden 250 h auf 155°C erhitzt. Anschließend löst man in 50 ml Toluol und kocht 2 h mit 1 g Schwefel unter N<sub>2</sub>, destilliert das Toluol i. Vak. ab, extrahiert überschüss. Tolan mit Petroläther (Sdp. 60°C), und erhält beim Verreiben des Rückstandes mit Äther und Aceton ein Rohkristallisat. Dieses nimmt man in wenig Chloroform auf und erhält beim Versetzen mit Aceton ca. 1 g **7**. Die Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand in heißem Aceton aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisieren 300 mg **9** aus.

*Tetraphenyl-Δ<sup>3</sup>-1,2,5-thiadiphospholen-2,5-disulfid (7)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 257–260°C. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.50–2.1 (m, 4H); 2.3–2.6 (m, 6H); 3.0 (s, 10H). — Massenspektrum: (70 eV, 100°C): *m/e* 490 (23%), 489 (67%), 457 (10%), 425 (25%), 380 (20%), 349 (27%), 317 (46%), 273 (15%), 217 (15%), 210 (18%), 209 (62%), 203 (15%), 185 (21%), 183 (15%), 178 (100%), 152 (12%), 140 (19%), 139 (10%), 107 (20%), 77 (21%), 63 (52%), 51 (12%).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (490.4) Ber. C 63.65 H 4.11 S 19.61 P 12.63

Gef. C 63.58 H 4.11 S 19.39 P 12.67

<sup>10)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

*Pentaphenyl- $\Delta^4$ -1,2,3-triphospholen-1,3-disulfid (9)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 208 bis 210°C. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.7–2.3 (m, 6H); 2.4–2.7 (m, 9H); 3.0 (s, 10H). — Massenspektrum (70 eV, 20°C): *m/e* 566 (5%), 534 (11%), 425 (33%), 393 (62%), 349 (14%), 216 (10%), 209 (100%), 185 (47%), 183 (63%), 178 (62%), 152 (10%), 140 (15%), 139 (20%), 138 (24%), 107 (43%), 77 (42%), 63 (47%), 51 (19%).

C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>P<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (566.5) Ber. C 67.83 H 4.45 S 11.12 Gef. C 68.12 H 2.55 S 13.05

*Umsetzung von Cyclophosphin 1 mit Äthylallylsulfid*: 4.4 g **1** und 20 ml Äthylallylsulfid werden unter N<sub>2</sub> 70 h auf 100°C erwärmt. Man gibt 2 g Schwefel zu, erwärmt weitere 4 h auf 100°C, destilliert leichtflüchtige Anteile anschließend ab und erhält bei der Destillation des Rückstandes aus einem Kugelrohr i. Hochvak. (Luftbad 120–180°C) 5 g eines Öls, das durch GS-MS analysiert wird. Säule OV 225, Temp. 100–220°C, 15°C/min, 70 eV.

*Allylphenyldithiophosphinsäure-äthylester (13)*: Massenspektrum: *m/e* 242 (8%), 214 (12%), 201 (48%), 182 (25%), 173 (56%), 169 (18%), 147 (16%), 140 (36%), 109 (28%), 107 (28%), 95 (41%), 77 (28%), 63 (100%), 51 (28%), 39 (36%).

*Benzoltrithiophosphonsäure-diäthylester (12)*: Massenspektrum: *m/e* 262 (27%), 234 (51%), 202 (50%), 201 (49%), 173 (72%), 169 (43%), 140 (33%), 109 (28%), 107 (27%), 95 (56%), 77 (32%), 63 (100%), 51 (35%), 41 (23%), 39 (20%).

[13/73]