

Triphosphetanone, die ersten cyclischen Phosphaharnstoffderivate mit Vierring-Struktur¹⁾

Rolf Appel* und Wilfried Paulen

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

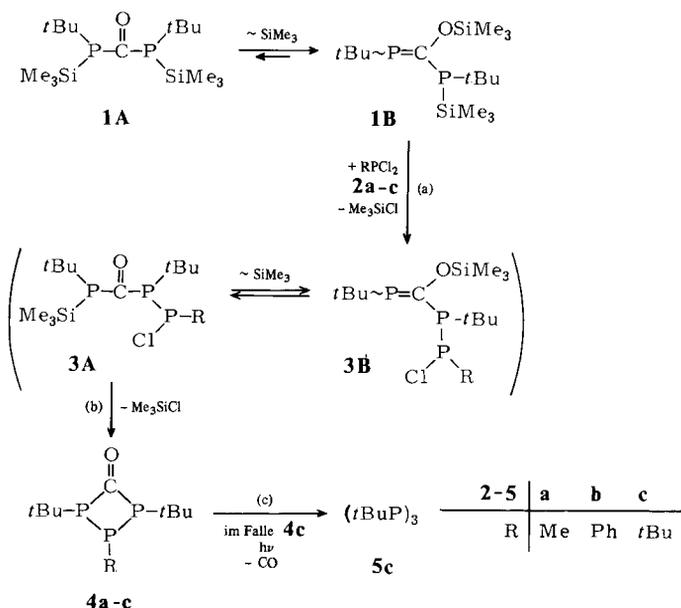
Eingegangen am 26. Oktober 1982

Triphosphetanones, the First Cyclic Phospha-Urea Derivatives with Four Ring Structure¹⁾

The reaction of the 1,3-bis(trimethylsilyl) substituted diphospha-urea derivative **1** with dichlorophosphanes leads to cyclisation with formation of the four-membered triphosphetanones **4**. A characteristic feature of the new class of compounds is the CO-elimination by sun-light.

Bei der Suche nach weiteren Heterocyclen mit Diphosphaharnstoff-Teilstruktur²⁾ ist es uns gelungen, die neue Stoffklasse der Triphosphetanone mit Hilfe einer einfachen Synthese zu erschließen. Dabei wird ein 1,3-bis(trimethylsilyl)substituiertes Diphosphaharnstoffderivat mit einem Dichlorphosphan unter zweifacher Chlortrimethylsilan-Kondensation cyclisiert.

Wegen der stabilisierenden Eigenschaften der *tert*-Butylgruppe erschien uns Verbindung **1** zur Synthese der Triphosphetanone als besonders geeignet. **1** liegt allerdings nicht in der Oxo-Form **1A** vor, sondern existiert in Lösung, wie aus NMR-Untersuchungen hervorgeht, als (Phosphinomethylen)phosphan **1B**²⁾.



Es ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von **1** mit den Organoyldichlorphosphanen **2a–c** zunächst eine Substitution der reaktiveren phosphorständigen Trimethylsilyl-Gruppierung gemäß Schritt (a) erfolgt. Die Zweitkondensation setzt vermutlich erst nach erfolgter *O* → *P*-Silylwanderung wiederum am Phosphor unter Bildung der Titelverbindungen **4** ein (Schritt (b)).

Aufgrund des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylrestes reagiert **2c** mit **1** erst bei höherer Temperatur, wobei Nebenprodukte auftreten, die eine Isolierung von **4c** erschweren. Daher haben wir zur Reinisolierung von **4c** ein modifiziertes Darstellungsverfahren entwickelt, das vom entsprechenden Dibromphosphan ausgeht (siehe exp. Teil).

Neben Elementaranalysen und Molekülmasse (MS) sind die Verbindungen **4a–c** auch durch die NMR- und IR-Befunde eindeutig als Triphosphetanone charakterisiert.

Wie schon bei dem entsprechenden Fünfring-Molekül²⁾, so beobachtet man auch bei den Verbindungen **4a–c** im direkten Sonnenlicht CO-Entwicklung. Im Falle von **4c** konnte auf diese Weise das Cyclotriphosphan **5c**³⁾ durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden.

Als charakteristisches Merkmal dieser neuen Verbindungsklasse eröffnet die lichtinduzierte CO-Extrusion ein weites Feld synthetischer Möglichkeiten. Beispielsweise könnte die quantitative CO-Eliminierung aus **4a, b** zur gezielten Synthese der bislang noch unbekanntenen unsymmetrisch-substituierten Cyclotriphosphane **5a, b** präparativ genutzt werden.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen zu den Triphosphetanonen wurden weitgehend unter Lichtausschluß in einer Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und über Molekularsieb aufbewahrt.

NMR: Varian CFT 20, Varian FT 80A, Bruker WH 90. – MS: Gerät Typ 9000S der Fa. LKB Produkter. – IR: Perkin-Elmer Typ 457. – Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn. Ausgangsmaterialien: Dichlormethylphosphan (**2a**) wurde von der Hoechst AG, Werk Knapsack-Köln, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Die übrigen im Handel nicht erhältlichen Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturangaben hergestellt: (Phosphinomethylen)phosphan **1** nach Lit.²⁾, *tert*-Butyldichlorphosphan (**2c**) nach Voskuil und Arens⁴⁾. Dibrom-*tert*-butylphosphan wurde aus **2c** durch Aminolyse mit Dimethylamin und anschließende HBr-Spaltung dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Triphosphetanone 4a, b: Zu 7.0 g (20.0 mmol) **1** in 8 ml Toluol werden 22 mmol (10% Überschuß) **2** gegeben. Das Zutropfen von **2a** erfolgt unter Eiskühlung. Man rührt bei Raumtemp. 12 (**4a**) bzw. 24 h (**4b**). Anschließend wird die Reaktionslösung an einer Ölrotationspumpe eingeeengt. Im Falle von **4b** wird der Rückstand aus Acetonitril/Toluol (3:1) umkristallisiert und zunächst bei Raumtemp., dann im Kühlschrank auskristallisieren lassen (gelbe Nadeln), während **4a** destillativ gereinigt wird (gelbes Öl).

1,3-Di-tert-butyl-2-methyl-1,2,3-triphosphetan-4-on (4a): Sdp. 59–60°C/0.1 Torr, Ausb. 3.0 g (60%). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): AX₂-System (δ_A = –153.8 (PPP), δ_X = 108.4 (PCP), J_{AX} = 148.2 Hz). – ¹H{³¹P}-NMR(CDCl₃): δ = 1.25 (s; 18H, *t*Bu), 1.7 (s; 3H, CH₃). – ¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃, nur Ringkohlenstoff ausgewertet): δ = 228.1 (td, J(PC) = 48.0, ²J(PPC) = 13.7 Hz; CO). – IR (Film): 1658 cm⁻¹ (C=O). – MS (20 eV/Raumtemp.): *m/e* = 250 (21%, M⁺).

C₁₀H₂₁OP₃ (250.2) Ber. C 48.0 H 8.46 P 37.14 Gef. C 47.67 H 8.46 P 37.10

1,3-Di-tert-butyl-2-phenyl-1,2,3-triphosphetan-4-on (4b): Schmp. 128–130 °C, Ausb. 3.95 g (63 %). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): AX_2 -System ($\delta_{\text{A}} = -133.4$ (PPP), $\delta_{\text{X}} = 111.1$ (PCP), $J_{\text{AX}} = 148.6$ Hz). – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 1.3$ (s; 18H, *t*Bu), 7.4–8.0 (m; 5H, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , nur Ringkohlenstoff ausgewertet): $\delta = 228.2$ (td, $J(\text{PC}) = 47.9$, $^2J(\text{PPC}) = 15.7$ Hz; CO). – IR (KBr): 1645 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV/50 °C): $m/e = 312$ (5 %, M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{OP}_3$ (312.3) Ber. C 57.7 H 7.42 P 29.76 Gef. C 57.6 H 7.46 P 30.0

1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-triphosphetan-4-on (4c): 5.3 g (15 mmol) **1** in 4 ml Toluol werden mit 4.1 g (16.5 mmol-10 % Überschub) Dibrom-*tert*-butylphosphan versetzt. Dazu tropft man etwa 1.5 mmol Methanol (katalytische Beeinflussung der Reaktion durch HBr-Kondensation) in Form einer 15proz. Toluol-Lösung und rührt 36 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird an einer Ölrotationspumpe eingengt und der Rückstand aus Acetonitril/Toluol (3:1) umkristallisiert. Man läßt zunächst bei Raumtemp., dann im Kühlschrank auskristallisieren. Schmp. 124–125 °C, Ausb. 2.5 g (57 %). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): AX_2 -System ($\delta_{\text{A}} = -97.6$ (PPP), $\delta_{\text{X}} = 91.4$ (PCP), $J_{\text{AX}} = 164.1$ Hz). – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s; 18H, CPCCH₃), 1.37 (s; 9H, PPCCH₃). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , nur Ringkohlenstoff ausgewertet): $\delta = 227.4$ (td, $J(\text{PD}) = 47.6$, $^2J(\text{PPC}) = 14.0$ Hz; CO). – IR (KBr): 1647 cm^{-1} (C=O). – MS (20 eV/55 °C): $m/e = 292$ (10 %, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{OP}_3$ (292.3) Ber. C 53.42 H 9.31 P 31.79 Gef. C 53.19 H 9.32 P 31.80

1,2,3-Tri-tert-butylcyclotriphosphan (5c) aus 4c: Verbindung **4c** wird in Benzol bei 40 °C gelöst und im NMR-Röhrchen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Nach kurzer Zeit setzt Gasentwicklung ein, und die vorher gelbe Lösung hellt langsam auf. Das sich entwickelnde Gas wurde mit einem Drägerröhrchen als CO identifiziert. In der nahezu farblosen Lösung wurde anschließend ^{31}P -NMR-spektroskopisch **5c** durch Vergleich mit einer authentischen Probe³⁾ nachgewiesen.

¹⁾ 33. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen, zugleich 20. Mitteil. über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen; 32. Mitteil.: R. Appel, U. Baumeister und F. Knoch, Chem. Ber. **116**, 2275 (1983).

²⁾ R. Appel und W. Paulen, Chem. Ber. **116**, 109 (1983).

³⁾ M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1305 (1976), M. Baudler und J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **480**, 129 (1981).

⁴⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

[317/82]