

**Preliminary communication**

**Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination**

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

**Frank Zurmühlen und Manfred Regitz \***

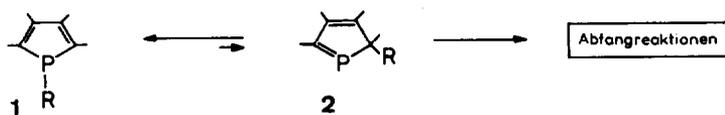
*Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. Juli 1987)

**Abstract**

Reaction of a cyclopropenylium 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 Cyclopropenyliumsalz **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

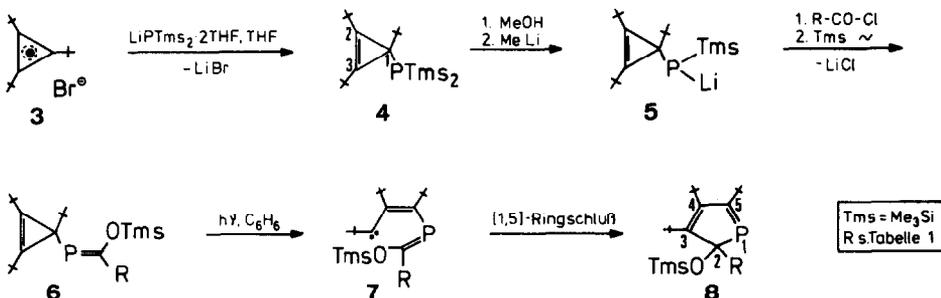
Ausbeute an **8** und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **6** und **8**

R in <b>6</b> , <b>7</b> , <b>8</b>	$^{31}\text{P}$ -NMR <sup>a</sup>		Ausb. an <b>8</b> (%) <sup>b</sup>
	<b>6</b>	<b>8</b>	
a: $\text{C}_6\text{H}_5$	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: $\text{CH}_3$	173	142	83

<sup>a</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern). <sup>b</sup> Die Ausbeuten beziehen sich auf **5**, H statt Li.

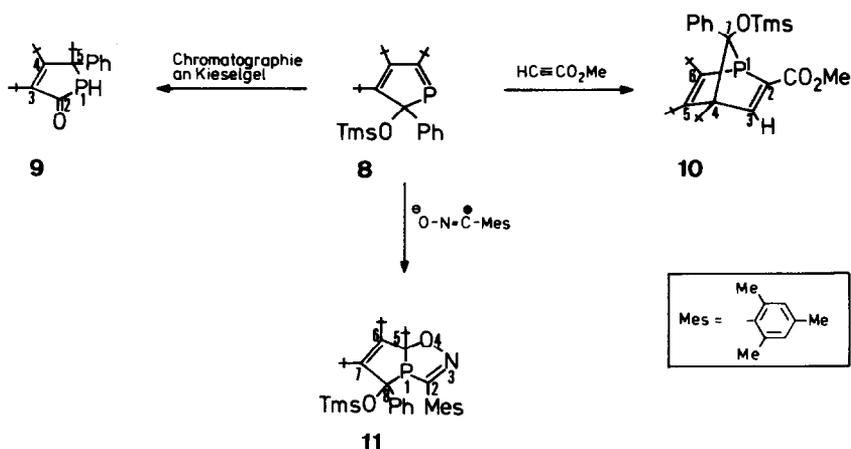
Cyclopropenylphosphan **4**. Konstitutionell ist es durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie abgesichert (s. experimenteller Teil) und durch die Hochfeldlage der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz ( $\delta -136$  ppm) charakterisiert. Solvolysiert man **4** mit einem Äquivalent Methanol in Ether [8\*], so gelangt man in einer langsamen Reaktion zum monosilylierten Cyclopropenylphosphan **5** (H statt Li). Dessen PH-Gruppe gibt sich im IR- ( $\nu$  2350  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$  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  $^{31}\text{P}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **6a**) und zeigt damit indirekt den [1,3]-Silylshift an. In dem beispielhaft für **6a** aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum absorbiert der Phosphaalken-Kohlenstoff erwartungsgemäss bei reichlich tiefem Feld ( $\delta$  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  $^{31}\text{P}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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- ( $\nu$  2370 (PH), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (CO)),  $^1\text{H}$ - ( $\delta$  4.80 ppm (d,  $^1J(\text{P},\text{H})$  230 Hz, Ph)),  $^{13}\text{C}$ - ( $\delta$  216.8 (d,  $^1J(\text{P},\text{C})$  43.1 Hz, CO)) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$  -14 ppm (d,  $^1J(\text{P},\text{H})$  230 Hz)) zu erkennen.

Der Diencharakter von **8a** kommt in der Umsetzung mit Acetylcyclopropenmethyl-ester zum Ausdruck, die das 1-Phosphanorboren **10** liefert. Schliesslich lässt sich das Phosphaalken-Inkrement von **8a** chemisch unmittelbar durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Mesitylnitroxid 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 ( $\delta$  -53 bzw. -145 ppm); die übrigen NMR-spektroskopischen Daten (s. experimenteller Teil) bedürfen keiner Interpretation.

Mesitylsulfon- 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.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (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).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (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)).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -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 (<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle) ein. Kugelrohrdestillation liefert 4.4 g (100%) Phosphan **5** (H statt Li) als farbloses Öl vom Sdp. 120–125 °C (Ofentemp.)/10<sup>-3</sup> mbar. IR(Film): ν 2350 cm<sup>-1</sup> (PH). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 2.36 (d, <sup>1</sup>J(P,H) 209 Hz, PH) <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 106 (d, <sup>1</sup>J(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. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 0.37 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26 (s, 18H, *t*Bu), 1.80 (s, 9H, *t*Bu), 7.60 (m, 5H, Aren-H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 2.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.5, 30.8 [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 31.8 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 34.7 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 45.0 Hz, C(1)), 37.2 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 17.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 127.5–129.8 (Aren-C), 128.8 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 6.1 Hz, C(2)/C(3)), 200.1 (d, <sup>1</sup>J(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<sup>-3</sup> mbar. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 0.19 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.28, 1.37, 1.46 (jeweils s, 9H, *t*-Bu), 7.35 (m, 5H, Aren-H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 1.9 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.3, 30.5, 30.9 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 37.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 6.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 37.3 (d, <sup>3</sup>J(P,C) 4.2 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 37.9 [d, <sup>3</sup>J(P,C) 3.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 42.8 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 51.4 Hz, C(2)), 127.5–128.2 (Aren-C), 132.3 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 14.6 Hz, C(3)), 141.8 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 25.3 Hz, C(4)), 194.7 (d, <sup>1</sup>J(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<sup>-1</sup> (CO). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 0.95 (s, 9H, *t*-Bu), 1.20 (s, 18H, *t*-Bu), 4.80 (d, <sup>1</sup>J(P,H) 230 Hz, 1H, PH), 7.50 (m, 5H, Aren-H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 30.2, 30.4 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 30.8, 31.7 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 37.6 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 35.3 Hz, C(5)), 129.9, 128.4, 128.6, 132.5 (Aren-C), 130.4 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 9.0 Hz, C(3)), 141.9 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 25.6 Hz, C(4)), 216.8 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 43.1 Hz, C(2)). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ ppm -14 (d, <sup>1</sup>J(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). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.28 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 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, <sup>3</sup>J(P,H) 16.5 Hz, 1H, Olefin-H), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.2, 30.5, 31.5 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 34.4 ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 36.9 (d, <sup>3</sup>J(P,C) 9.6 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 39.2 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 15.9 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C), 50.9 (s, CH<sub>3</sub>-Ester), 51.8 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 12.0 Hz, C(4)), 77.6 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 22.9 Hz, C(7)), 124.0–129.8 (Aren-C), 131.4 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 9.0 Hz, C(5)), 132.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 8.3 Hz, C(3)), 139.8 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 16.1 Hz, C(2)), 157.7 (d, <sup>1</sup>J(P,C) 21.2 Hz, C(6)), 169.4 (d, <sup>2</sup>J(P,C) 11.2 Hz, CO). <sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 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) Mesitylnitroxid [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). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) 0.30 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 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). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 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 Methylithium/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 λ<sup>3</sup>σ<sup>2</sup>-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.