

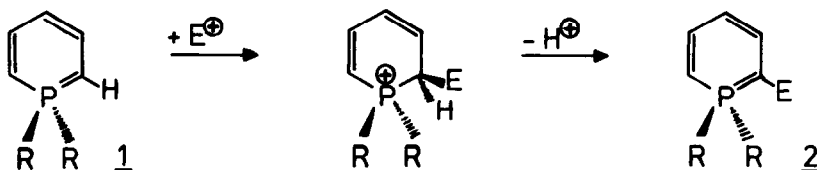
Halogensubstituierte λ^5 - und λ^3 -Phosphorine

G. Märkl und K. Hock

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Di-, tri- und tetrachloro-substituted λ^5 -phosphorins are formed by electrophilic chlorination of 1-tert-butyl-1,3-dichloro- λ^5 -phosphorine, by thermolysis the halogenated λ^3 -phosphorins are obtained.

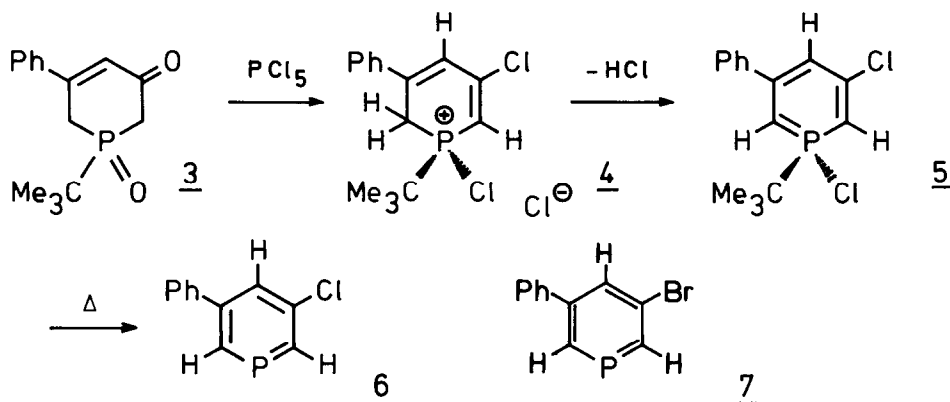
λ^5 -Phosphorine 1 besitzen, bedingt durch ihre Phosphinalkylenstruktur¹⁾, hohe π -Elektronendichten in 2,4- und 6-Stellung^{2,3)}. Die hierdurch in diesen Positionen verursachte nucleophile Reaktivität konnte z.B. in den 1,1-Dialkoxy-4-R- λ^5 -phosphorinen⁴⁾ und in den 1,1-Dialkoxy-3,5-di-R- λ^5 -phosphorinen⁵⁾ durch den H/D-Austausch und durch Kupplungsreaktionen mit Diazoniumsalzen bestätigt werden. Diese im Endergebnis elektrophilen Substitutionen der λ^5 -Phosphorine 1 zu 2 verlaufen demgemäß nach einem Additions-Eliminationsmechanismus:



Wir berichten nunmehr über die elektrophile Chlorierung von λ^5 -Phosphorinen nach einem AE-Mechanismus.

Bei der Umsetzung von 1-tert-Butyl-3-phenyl-1-phospha-3-cyclohexen-5-on-1-oxid 3⁶⁾ mit 1.0 mol PCl_5 in Benzol bei 5-10 °C (Reaktionszeit 24 h) erhält man bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung bei 75 °C/0.05 Torr direkt das 3-Chlor-5-phenyl- λ^3 -phosphorin 6. Als Zwischenstufen muß man das Dichlorphosphoran 4 und das hieraus

durch spontane HCl-Eliminierung entstehende λ^5 -Phosphorin 5 annehmen; die Thermolyse von 1-tert-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorinen (analog 5 \rightarrow 6) zu λ^3 -Phosphorinen wurde von uns schon mehrfach beschrieben ^{7,8}):



6, Sdp. 75 °C/0.05 Torr, Ausb. 52 %; MS (70 eV); M^+ , m/e = 206 (88 %), $[\text{M}^+\text{Cl}]^+$, 171 (100 %); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): H^2 : 8.70 ppm, $J_{\text{P}/\text{H}} = 38.58$ Hz, $J_{\text{H}^2/\text{H}^6} = 2.34$ Hz; $J_{\text{H}^2/\text{H}^4} \sim 1.40$ Hz; H^4 : 7.69 ppm ($J_{\text{H}^4/\text{H}^6} \sim 1.76$ Hz); H^6 : 8.57 ppm ($J_{\text{P}/\text{H}} = 36.31$ Hz).

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanz (CDCl_3 , $\delta = 215.4$ ppm) erfährt durch die Halogensubstitution gegenüber 3-Phenyl- λ^3 -phosphorin ($\delta = 209$ ppm) eine weitere Tieffeldverschiebung.

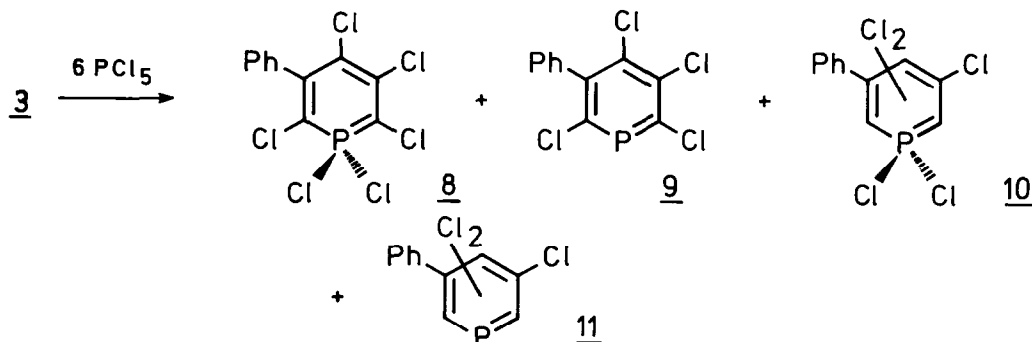
Die Umwandlung 3 \rightarrow 6 gelingt mit 28-proz. Ausb. auch mit PCl_3 , analog hierzu wird bei der Umsetzung von 3 mit 2.5 mol PBr_3 in siedendem Benzol und anschließender thermolytischer destillativer Aufarbeitung (Badtemp. bis 220 °C) das 3-Brom-5-phenyl- λ^3 -phosphorin 7 erhalten:

7, Sdp. 65-70 °C/0.01 Torr, Ausb. 20 %; MS (70 eV); M^+ , m/e = 250 (78 %); $[\text{M}^+\text{Br}]^+$, 171 (100 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): H^2 : 8.77 ppm, $J_{\text{P}/\text{H}^2} = 37.31$ Hz; H^4 : 7.87 ppm, $J_{\text{P}/\text{H}^4} = 2.46$ Hz; H^6 : 8.76 ppm; $J_{\text{P}/\text{H}^6} = 38.26$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 217.1$ ppm.

1,3-Di-tert-butyl-1-phospha-3-cyclohexen-5-on-1-oxid läßt sich bei den entsprechenden Umsetzungen mit PCl_3 bzw. PBr_3 ebenfalls in jeweils 20-proz. Ausb. in 3-tert-Butyl-5-chlor- bzw. 3-Brom-5-tert-butyl- λ^3 -phosphorin überführen.

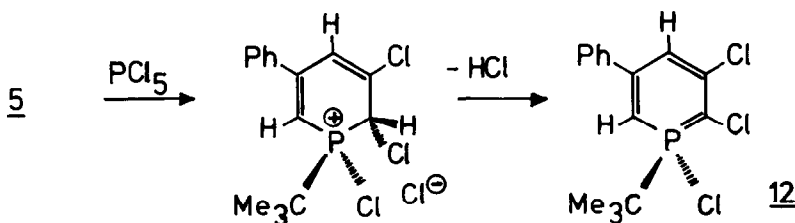
Wir konnten nun zeigen, daß bei der Umsetzung von 3 mit 5-6 mol PCl_5 in siedendem Toluol (Rkt.zeit 48 h) und anschließender thermolysierender Destillation (Badtemperatur bis 220 °C) im Hochvakuum ein λ^3/λ^5 -Phosphorin-Gemisch entsteht, das sich nach der MS- und $^1\text{H-NMR}$ -

Untersuchung aus 1,1,2,3,4,6-Hexachlor- λ^5 -phosphorin 8, 2,3,4,6-Tetrachlor- λ^3 -phosphorin 9, den isomeren Pentachlor- λ^5 -phosphorinen 10 und den isomeren Trichlor- λ^3 -phosphorinen 11 zusammensetzt:



(MS (70 eV); 8, M^+ , $m/e = 378$; 10, M^+ , $m/e = 344$; 9, M^+ , $m/e = 308$; 11, M^+ , $m/e = 274$).

Dieses Ergebnis muß so interpretiert werden, daß das 1-tert-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorin 5 mit PCl_5 successive Chlor in 2,4- oder 6-Stellung (den "Ylid"-Positionen) addiert und durch nachfolgende HCl -Eliminierung jeweils in das um 1 Chlor reichere λ^5 -Phosphorin übergeht, z.B. 12:



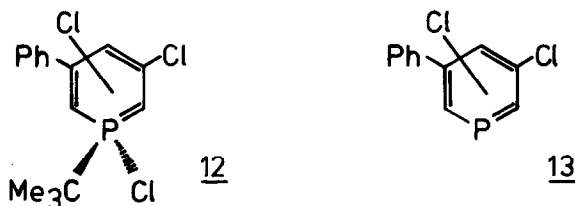
Bei der Destillation zerfallen die 1-tert-Butyl-1-chlor- λ^5 -phosphorine zu den λ^3 -Phosphorinen, die offensichtlich mit überschüssigem PCl_5 z.T. zu den 1,1-Dichlor- λ^5 -phosphorinen abreagieren.

Die Bildung der höher- und hochchlorierten λ^5 - bzw. λ^3 -Phosphorine ist also das Ergebnis einer mehrfachen elektrophilen Chlorierung der λ^5 -Phosphorine nach einem AE-Mechanismus.

Durch Erhitzen mit Triphenylphosphan lassen sich in dem λ^5/λ^3 -Phosphoringemisch 8 - 11 die λ^5 -Phosphorine 8 und 10 zu den λ^3 -Phosphorinen reduzieren⁹⁾, das so erhaltene Gemisch aus 9 und den drei isomeren Trichlor- λ^3 -phosphorinen 11 läßt sich durch HPLC in

9 und das Isomerengemisch 11 auftrennen.

Bei der Umsetzung von 1 mit 2.5 - 3.0 Moläquivalenten PCl_5 werden bevorzugt die Trichlor- λ^5 -phosphorine 12 und die Dichlor- λ^3 -phosphorine 13 gebildet:



13, M^+ , $m/e = 241$ (70 %); $[\text{M} \cdot \text{Cl}]^+$, 205 (82 %); $[\text{M} \cdot 2 \cdot \text{Cl}]^{++}$, 170 (100 %); $[\text{M} \cdot \text{PCl}_2]^+$, 139 (32 %); $[\text{PhC}_4\text{H}_3]^+$, 128 (4 %); $[\text{PhC}_3\text{H}_2]^+$, 115 (4 %).

Bei der anschließenden thermolysierenden Destillation (Badtemp. bis 230°C) zerfallen die λ^5 -Phosphorine 12 zu 13 (neben geringen Anteilen 9 und 11), das Gemisch der drei isomeren Dichlor- λ^3 -phosphorine konnte bis jetzt nicht getrennt werden.

Während halogensubstituierte λ^3 -Arsenine durch intramolekulare Chlor-carbeneinschiebung in Arsolen ¹⁰⁾ bzw. Dichlorcarbencycloaddition an 1-tert-Butyl-arsole ¹¹⁾ seit längerem bekannt sind, werden halogensubstituierte λ^3 -Phosphorine nach den hier beschriebenen Methoden erstmals zugänglich.

Über die Reaktionen der Halogen- λ^3 -phosphorine wird gesondert berichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, *Angew.Chem.* 75, 1121 (1963); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 3, 1121 (1964).
- [2] S.F. Mason, *Nature (London)* 205, 495 (1965); R. Vilceanu, A. Balint, Z. Simon, *ebenda* 217, 61 (1968).
- [3] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, *J.Am.Chem.Soc.* 98, 4410 (1976); siehe auch K. Dimroth, Houben-Weyl E1, S. 783.
- [4] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl, D.S. Stephenson, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 870; G. Märkl, R. Liebl, *Synthesis* 1978, 846.
- [5] G. Märkl, K. Hock, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [6] G. Märkl, D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4385; G. Märkl, G. Habel, *Phosphorus Sulfur* 1978, 27; G. Märkl, G. Habel, H. Baier, *ebenda* 1979, 257.
- [7] G. Märkl, K. Hock, D. Matthes, *Chem. Ber.* 116, 445 (1983).
- [8] G. Märkl, K. Hock, *Chem. Ber.* 116, im Druck (1983).
- [9] H. Kanter, W. Mach, K. Dimroth, *Chem. Ber.* 110, 395 (1977).
- [10] G. Märkl, J. Advena, H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* 1974, 303.
- [11] G. Märkl, J. Advena, H. Hauptmann, *ebenda* 1974, 203.

(Received in Germany 8 April 1983)