

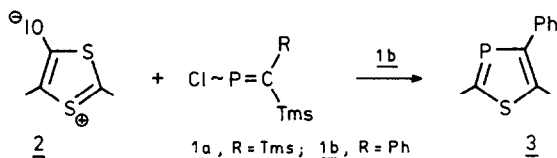
**1,2,4λ³-THIAAZAPHOSPHOLE, 1,2λ³,4λ³-THIADIPHOSPHOLE UND
 1,2λ³-THIAPHOSPHOLE AUS 1,3,4-OXATHIAZOL-2-ONEN UND PHOSPHAALKENEN**

G. Märkl und W. Hözl^{*}

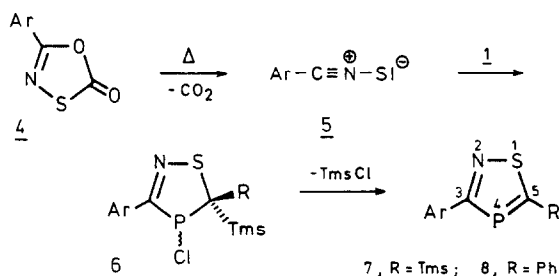
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
 Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, BRD

Summary: The title compounds are described for the first time and are the result of (3+2)- and (4+2)-cycloaddition reactions with phosphalkenes.

Über Untersuchungen zu (4+2)- und (3+2)-Cycloadditionen von 1-Chlorphosphaalkenen 1a, b mit offenkettigen und cyclischen Dienen [1,2,3] und mit 1,3-Dipolen (Diazoalkane [4,5], Azide [5,6], Nitrilimine [6], Nitriloxide [6], Münchnone [7] und Sydnone [7]) wurde in den letzten Jahren berichtet; ähnlich groß ist die Palette der Umsetzungen von Phosphaalkinen, z.B. ^tBu-C≡P mit Dienen [8,9] und 1,3-Dipolen [10]. E. Eckl [11] gelang - in Analogie zu den Münchnonen - die Umsetzung der mesoionischen Dithioliumolate 2 [12] mit 1b in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu den 1,3λ³-Thiaphospholen 3:



Wir können nun zeigen, daß die 1,3,4-Oxathiazol-2-one 4 [13] mit 1a, 1b in siedendem Chlorbenzol (132 °C, Reaktionszeit 5-20 h) in relativ guten Ausbeuten zu den 1,2,4λ³-Thiaazaphospholen 7, 8 abreagieren:



a. Ar= C₆H₅; b. Ar= o-MeC₆H₄; c. Ar= p-MeC₆H₄

Da R. K. Howe u. Mitarb. [13] zeigen konnten, daß bei der Thermolyse von 4 - unter Eliminierung von CO_2 - die Nitrilsulfide 5 gebildet werden, dürfte auch hier primär eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu 6 vorliegen, der sich die Aromatisierung unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan zu 7 bzw. 8 anschließt.

7a: Ar = C_6H_5 , Ausb. 52 %, Sdp. (Luftbadtemp. im Kugelrohr) $100 - 120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; MS (70 eV); $[\text{M}]^{+\cdot}$, $m/z = 251$ (100%); $[\text{M} - \text{CPS}]^+$, 176 (20); $[\text{Me}_3\text{Si-CPS}]^{+\cdot}$, 148 (18); $[148 - \cdot\text{CH}_3]^+$, 133 (48); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 0.50 ppm (d, $^4\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 0.5$ Hz), C_6H_5 : 7.40-8.16 (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3); $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 1.28 ppm (d, $^3\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 4.0$ Hz), C-3: 194.9 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 80.3$ Hz), C-5: 196.9 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 75.0$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 218.1$ ppm (s).

7b: Ar = $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 41%, $115-125^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; MS; $[\text{M}]^{+\cdot}$, 265 (22); $[\text{M-CS}]^+$ 221 (85), m^* (265 \rightarrow 221) = 184.3; $[\text{M} - \text{CPS}]^+$, 194 (4); $[o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CPS}]^{+\cdot}$, 166 (23); $[\text{Me}_3\text{Si-CPS}]^{+\cdot}$, 148 (9); $^1\text{H-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 0.53 (d, 0.5 Hz), CH_3 : 2.52 (s), C_6H_4 : 7.25-7.68 (m); $^{13}\text{C-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 1.40 (d, 4.0 Hz), C-3: 194.6 (d, 81.6 Hz), C-5: 197.8 (d, 76.3 Hz), CH_3 : 21.4 (d, 4.6 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$; $\delta = 225.7$ ppm (s).

7c: Ar = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 60%, $120-130^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; MS; $[\text{M}]^{+\cdot}$, 265 (94); $[\text{M} - \text{CPS}]^+$, 190 (24); $[\text{Me}_3\text{Si-CPS}]^{+\cdot}$, 148 (18); $[148 - \cdot\text{CH}_3]^+$, 133 (35); $^1\text{H-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 0.51 (d, 0.5 Hz); CH_3 : 2.41 (s); $^{13}\text{C-NMR}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 1.25 (d, 4.0 Hz), C-3: 194.5 (d, 80.2 Hz), C-5: 196.9 (d, 75.0 Hz), CH_3 : 21.2 (s); $^{31}\text{P-NMR}$; $\delta = 217.6$ ppm (s).

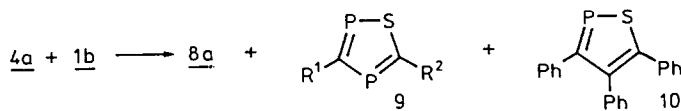
8a, Ar = C_6H_5 , 15%, Schmp. $116-118^\circ\text{C}$ (aus Benzol/ CH_3CN); MS; $[\text{M}]^{+\cdot}$, 255 (69); $[\text{M} - \text{PhCN}]^{+\cdot}$, 152 (100); $[\text{PhCS}]^+$, 121 (12); $[\text{PhP}]^{+\cdot}$, 108 (39); $[\text{PhCN}]^{+\cdot}$, 103 (10); $^1\text{H-NMR}$; C_6H_5 : 7.15-8.30 (m); $^{13}\text{C-NMR}$; C-3: 195.2 (d, 65.7 Hz), C-5: 200.7 (d, 59.1 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$; $\delta = 178.2$ (s).

8c, Ar = $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 17%, Schmp. $95-96^\circ\text{C}$ (aus CH_3CN); MS; $[\text{M}]^{+\cdot}$, 269 (60); $[\text{M} - p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]^{+\cdot}$, 152 (100); $[\text{M} - p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CNS}]^{+\cdot}$, 149 (4); $[\text{PhCS}]^+$, 121 (8); $^1\text{H-NMR}$; C_6H_5 : 7.24-8.02 (m); CH_3 : 2.40 (s); $^{13}\text{C-NMR}$; C-3: 195.0 (d, 65.0 Hz); C-5: 200.3 (d, 57.7 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$; $\delta = 177.8$ ppm (s).

Bei der Umsetzung von 1,3,4-Oxathiazol-2-on 4a (Ar = C_6H_5) mit dem Phosphaalken 1b liefert die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel 60/Benzol/Petrolether 1:2) neben dem Thiazaphosphol 8a in geringer Ausbeute zwei weitere Verbindungen, bei denen es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das $1,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Thiadiphosphol 9a ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$) und um das $1,2\lambda^3$ -Thiaphosphol 10, ein zu den bekannten $1,3\lambda^3$ -Thiaphospholen 3 isomeres Phosphol handelt.

Bei der Umsetzung von 4b (Ar = $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) ebenso wie von 4d (Ar = 2,6-Di-Cl- C_6H_3) mit dem Phosphaalken 1b entsteht 8 überhaupt nicht mehr, hier werden

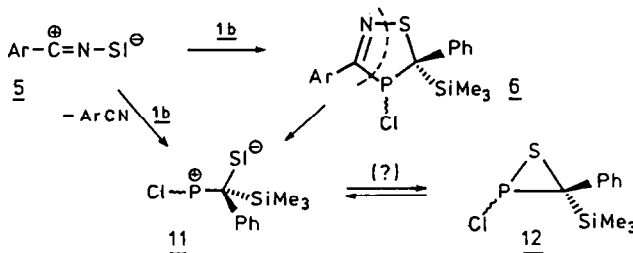
nur 9a und 10, allerdings auch nur in geringer Ausbeute, gebildet. Von der neuen Verbindungsklasse der Thiadiphosphole 9a ist bislang nur ein sehr spezieller Vertreter 9b ($R^1 = -\text{SiMe}_3$, $R^2 = -\text{SiMe}_3$) durch R. Appel [14] beschrieben worden.



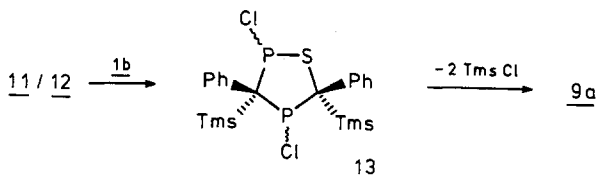
9a, Ausb. $\approx 2\%$ (aus 4a), $\approx 2\%$ (aus 4b), $\approx 4\%$ (aus 4c), $\approx 3\%$ (aus 4d); Schmp. 141–143 °C (aus $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$); MS; $[\text{M}]^+$, $m/z = 272$ (84); $[\text{M} - \cdot\text{PS}]^+$, 209 (100); $[\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}]^+$, 178 (32); $[\text{PhCPS}]^+$, 152 (36); $[\text{M} - \cdot\text{PhCS}]^+$, 151 (11); $[\text{PhCS}]^+$, 121 (77); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6); C-3 : 205.7 (dd, $^1\text{J}(\text{P/C}) = 63.2$ Hz, 71.8 Hz); C-5 : 193.4 (dd, $^1\text{J}(\text{P/C}) = 59.0$, $^2\text{J}(\text{P/C}) = 5.4$); $^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_6); $\delta = 248.1/268.5$ (AB, $^2\text{J}(\text{P/P}) = 47.4$ Hz).

10, Ausb. $< 1\%$ (aus 4a), $< 1\%$ (aus 4b); Schmp. 194–196 °C (aus $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$); MS; $[\text{M}]^+$, $m/z = 330$ (100); $[\text{M} - \cdot\text{PS}]^+$, 267 (37), $m^* (330 \rightarrow 267) = 216.0$; $[\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}]^+$, 148 (2); $[\text{PhCPS}]^+$, 152 (8); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6); $\delta = 197.8$ (s).

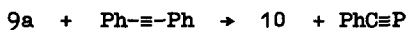
Bei der Bildung von 9a und 10 können die Thiaazaphosphole 8 nicht Zwischenstufe sein, da bei der Umsetzung von 8a mit 1b unter den gleichen Reaktionsbedingungen (siedendes Chlorbenzol, Reaktionszeit 48h) die Bildung von 9a, 10 nicht beobachtet wird.



Als Zwischenstufe kommt nur der 1,3-Dipol 11 (im Gleichgewicht mit dem Thia-phosphiran 12 (?)) in Frage, der entweder durch Cycloreversion des Primäraddukts 6 gebildet wird oder durch Zerfall von 5 in Benzonitril und reaktiven Schwefel [15], der mit dem Phosphaalken 1b zu 11 abreagiert. Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 11/12 mit einem zweiten Mol 1b zu 13 liefert nach Eliminierung von Me_3SiCl das Thiadiphosphol 9a ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$):



Die Bildung des 1,2-Thiaphosphols 10 kann nur als Ergebnis einer Diels-Alder-Reaktion von 9a mit Tolan unter Eliminierung von $\text{PhC}\equiv\text{P}$ interpretiert werden:



Als mögliche Tolan-"Quelle" kommt nur der Dipol 11 in Frage, mechanistisch ist dies aber völlig ungeklärt. Eine direkte 1,3-dipolare Cycloaddition von 11 mit Tolan müßte zum isomeren 1,3λ³-Triphenylthiaphosphol (3) führen.

- [1] G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94, 383 (1982); *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 21 (1982) 370.
- [2] R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3591.
- [3] G. Dorfmeister, Dissertation 1987, Universität Regensburg.
- [4] G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 23 (1984) 901.
- [5] Y.Y.C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* 24 (1984) 1640.
- [6] G. Märkl, W. Hölzl, I. Trötsch-Schaller, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2119.
- [7] G. Märkl, G. Dorfmeister, *ibid.* 27 (1986) 4419.
- [8] W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch.* 41b (1986) 931; E.P.O. Fuchs W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1058, *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 26 (1987) 1011;
- [9] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1681; J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265, *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 25 (1986) 280.
- [10] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 23 (1984) 900.
- [11] G. Märkl, E. Eckl, U. Jakobs, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2693.
- [12] H. Gotthardt, M.C. Weisshuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* 109 (1976) 740; H. Gotthardt, M.C. Weisshuhn, *ibid.* 111 (1978) 2021.
- [13] R.K. Howe, T.A. Gruner, L.G. Carter, L.L. Black, J.E. Franz, *J.Org.Chem.* 43 (1978) 3736; E. Muehlbauer, W. Weiss, *Farbenfabriken Bayer A.G., Ger. 1,233,882 (Cl.C 07d)*, Feb. 9, 1967.
- [14] R. Appel, R. Moors, *Angew. Chem.* 98 (1986) 570; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 25 (1986) 567.
- [15] A. Senning, P. Kelly, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1871.

(Received in Germany 30 June 1988)