

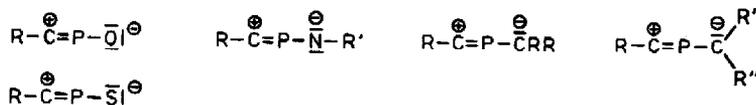
**2-CHLOR-1-THIA-2-PHOSPHIRANE - SYNTHESE UND REAKTIONEN -  
 HINWEISE FÜR DEN 1,3-DIPOL  $\text{PhC}^{\oplus}=\text{P-S}^{\ominus}$**

G. Märkl und W. Hölzl

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

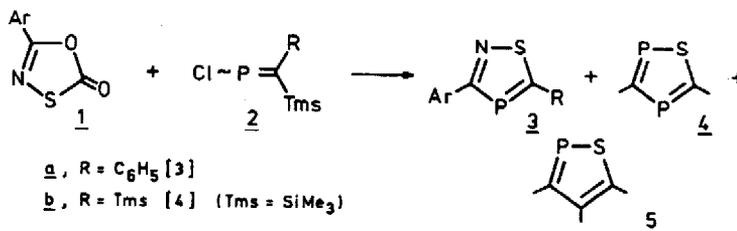
**Summary:** The title compounds are obtained by reaction of 5-methyl-1,3,4-oxathiazol-2-one with phosphalkenes. Arguments for the intermediate formation of the P-analog of nitrilsulfides (via the thiaphosphirenes) as 1,3-dipoles are presented.

Seitdem es stabile Phosphaalkine gibt [1], ist auch die Frage interessant, ob die den Nitriloxiden, Nitriliminen und Nitrilyliden entsprechenden, P-elementanalogen 1,3-Dipole existent sind bzw. als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen werden können:



Wir berichten hier über einen ersten, indirekten Nachweis der den Nitrilsulfiden analogen Phosphorverbindungen.

Die Umsetzung von 1,3,4-Oxathiazol-2-onen 1 [2] mit den Phosphaalkenen 2 [3,4] führt zu den Thiaazaphospholen 3 [5], als Nebenprodukte wurden in geringer Ausbeute die 1,2λ<sup>3</sup>,4λ<sup>3</sup>-Thiadiphosphole 4 und die 1,2λ<sup>3</sup>-Thiaphosphole 5 erhalten:





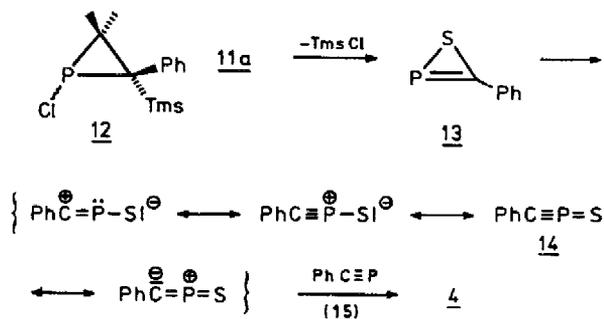
Mit 2a werden die Diastereomerenpaare E- und Z- 11a im Verhältnis 3:1 gebildet.

11a, Ausb. 32 %, schwach gelbe Flüssigkeit, Sdp. 75-80 °C/0.01 Torr (Kugelrohr); MS (70 eV), M<sup>+</sup>, m/z = 260 (11%), [M-TmsCl]<sup>+</sup>, 152 (100%), [PhC=S]<sup>+</sup>, 121 (4%), [PhC≡P]<sup>+</sup>, 120 (4%); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), C-3 : 46.7 (d, J(P/C) = 73.4 Hz); E-12a, Tms : -2.49 (d, J(P/C) = 4.7 Hz), Z-12a, Tms : 0.10 (s); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), E-12a, Tms : -0.11 (d, J(P/H) = 4.7 Hz, 75%), Z-12a, Tms : 0.15 (s, 25%); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), E-12a : +17.25, Z-12a : +11.39 ppm.

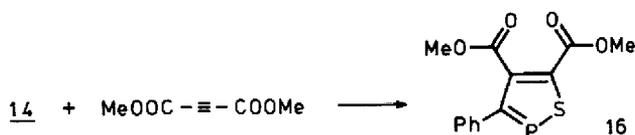
11b, Ausb. 22%, schwach gelbe Flüssigkeit, Sdp. 55-60 °C/0.01 Torr (Kugelrohr); MS (Hochauflösung), ber. 256.00940, gef. 256.00967; MS (70 eV), M<sup>+</sup>, m/z = 256 (16%), [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 241 (7%), [M-Tms]<sup>+</sup>, 183 (11%), [M-TmsCl]<sup>+</sup>, 148 (69%), <sup>13</sup>C-NMR, C-3 : 25.84 (d, J(P/C) = 82.2 Hz), TMS (benachbart zum lone pair), -1.30 (d, J(P/C) = 10.6 Hz), 1.97 (d, J(P/C) = 1.2 Hz); <sup>1</sup>H-NMR, Tms : -0.08 (d, J(P/H) = 3.0 Hz), 0.25 (s); <sup>31</sup>P-NMR, + 15.85 ppm.

Die einzigen, bislang bekannten Thiaphosphirane sind am Phosphor TmsC≡C- bzw. <sup>t</sup>Bu-substituiert [7,8].

Während die Chlorphosphirane 12 bei allen Versuchen zur Eliminierung von TmsCl zu den Phosphirenen (z.B. Umsetzung mit KF/[18]-Krone-6 in siedendem Benzol) unter Eliminierung von [PCl] zum Alken zerfallen [9], sind die Thiaphosphirane 11 mit KF/[18]-Krone-6 zur TmsCl-Eliminierung zum Thiaphosphiren 13 offenbar befähigt (die zu 12 analoge Eliminierung von [PCl] zu den Thioketonen ist energetisch nicht begünstigt). Die Bildung des letztlich isolierten Thiadiphosphols 4 ist so zu deuten, daß 13 unter Ringöffnung in den den Nitrilsulfiden 6 entsprechenden 1,3-Dipol Phosphaethinsulfid 14 übergeht. Das aus 14 durch Abspaltung von "S" entstehende Phosphaethin 15 liefert dann mit 14 in einer (3+2)-Cycloaddition 4 [10]:



Die intermediäre Bildung des Dipols 14 wird auch durch Umsetzung von 11a mit KF/[18]-Krone-6 in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuremethyl-ester (Benzol, 60 °C, 3 h) untermauert. Man erhält - in allerdings geringer Ausbeute - das Thiadiphosphol 16:



16. Schmp. 52-54 °C, farblose Nadeln (Benzol/n-Pentan), Ausb. 8 %; MS (70 eV),  $M^+$ ,  $m/z = 294$  (92%),  $[M-\cdot\text{CH}_2]^+$ , 279 (1%),  $[M-\cdot\text{OCH}_3]^+$ , 263 (64%),  $[\text{PhCPS}]^+$ , 152 (6%),  $[\text{PhCS}]^+$ , 121 (100%),  $[\text{PhCP}]^+$ , 120 (21%);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{OCH}_3$ : 3.94 (s), Phenyl-H: 7.41-7.76 (m);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ ), + 210.8 ppm; IR-Spektrum (KBr),  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1730, 1715  $\text{cm}^{-1}$ ;

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem. Org. Chem. 36 (1981) 16; siehe Übersichtsartikel M. Regitz, P. Binger, Angew. Chem. 100 (1988) 1541; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 27 (1988) 1484.
- [2] 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 07 d) Feb. 9, 1967 (C.A. 66 (1964) 95023);
- [3] R. Appel, A. Westerhaus, Angew. Chem. 92, 578 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19 (1980) 556.
- [4] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. 22 (1981) 2159; R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *ibid.* 22 (1981) 4957; Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1984, 1640; detaillierte exp. Angaben: Dissertation W. Hölzl, Universität Regensburg, 1989.
- [5] G. Märkl, W. Hölzl, Tetrahedron Lett. 29 (1988) 4535;
- [6] siehe [2]; A. Senning, P. Kelly, Acta Chem. Scand. 21 (1967) 1871.
- [7] R. Appel, C. Casser, Chem. Ber. 118 (1985) 3419;
- [8] E. Niecke, E. Symalla, Chimia 39 (1985) 320;
- [9] G. Märkl, W. Hölzl, I. Trötsch-Schaller, Tetrahedron Lett. 29 (1988) 785.
- [10] Die Ringöffnung von 13 zum Dipol 16 (mesomere Grenzstruktur eines Thiocarbonylphosphinidens) kann noch nicht völlig ausgeschlossen werden, da auch 16 mit 15 zu 4 abreagieren kann:

