

Thermische Umlagerung von *cis*- und *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran

Wolf Jürgen Richter

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 26. Juli 1983

trans-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**2**) lagert sich bei 150°C in 1-*tert*-Butyl-3-phospholen (**3**) um. Die Thermolyse der *cis*-Verbindung **1** führt über **2** ebenfalls zu **3**. Die kinetischen Daten belegen, daß eine Reaktionsfolge mit 2 Schritten jeweils nach 1. Ordnung vorliegt.

Thermal Rearrangement of *cis*- and *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphirane

trans-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphirane (**2**) isomerizes to 1-*tert*-butyl-3-phospholene (**3**) at 150°C. Thermolytic cleavage of *cis*-1-*tert*-butyl-2-vinylphosphirane (**1**) also yields **3** via **2**. The kinetic data indicate that the rearrangement from **1** to **3** proceeds by two sequential first order reactions.

Wir haben kürzlich über Darstellung und Umlagerungen von substituierten Vinylphosphiranen berichtet, die photochemisch und durch Ni⁰ bzw. Pd⁰ katalysiert zu substituierten Phospholen führen¹⁾. Die relativ große thermische Stabilität ermöglicht destillative Reinigung der Vinylphosphirane, bei längerem Erwärmen tritt jedoch ebenfalls eine Umlagerung zu Phospholen ein. Um genauere Aussagen über das thermische Verhalten der Vinylphosphirane zu erhalten, wurde die Kinetik der thermischen Umwandlung von *cis*- bzw. *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**1** bzw. **2**) untersucht. Hierfür hat sich nur die *tert*-Butylverbindung als geeignet erwiesen, da nur sie thermisch so stabil ist, daß eine Trennung durch präp. GC bei 130°C noch möglich ist und sich nur ein Phospholen als Umlagerungsprodukt bildet.

Experimenteller Teil

cis- und *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**1** und **2**) wurden in einer Reinheit von 89 bzw. 99% eingesetzt, die *cis*-Verbindung enthielt 9% des Phospholens **3**. $3 \cdot 10^{-2}$ molare Lösungen der Proben in [D₆]Benzol wurden im NMR-Röhrchen eingeschmolzen, in einem Thermostaten auf 150°C gehalten und in bestimmten Intervallen nach schnellem Abkühlen ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht (Bruker WP 80). Die Signale bei $\delta_P = -160.1$, -171.0 und -7.3 charakterisieren **1** bzw. **2** und **3**. Die Bestimmung normierter Konzentrationen erfolgte durch Integration Breitband-entkoppelter Spektren, wobei Fehler durch unterschiedliche NOE der verschiedenen Verbindungen nicht berücksichtigt werden. Integralgetreue Messungen einzelner Proben (aquisition delay 2 min, inverse gated, um NOE zu unterdrücken) führten zu gleichen Ergebnissen innerhalb der Meßgenauigkeit, abgeschätzt mit $\Delta F_1 = \pm 1\%$. Die Streuung der Meßwerte für die Isomerisierung von **2** zu **3**

beträgt $\Delta F_2 \approx \pm 2\%$, der Tabelle 1 liegen jeweils Doppelbestimmungen zugrunde. Die Reproduzierbarkeit der Isomerisierung von **1** über **2** zu **3** wird mit zunehmender Reaktionszeit ($t > 120$ min) geringer, der Fehler der Einzelmessung beträgt dann $\Delta F_3 \approx \pm 10\%$ (eine Erklärung dafür können nicht erfaßte Nebenreaktionen sein, die bei längerer Reaktionszeit stärker ins Gewicht fallen). Messungen in $[D_{10}]$ Xylol ($t = 90, 150$ und 210 min) liefern innerhalb der Fehlerbreite der Messungen die gleichen Ergebnisse. Den Werten der Tabelle 2 liegen, wenn nicht anders vermerkt, ebenfalls Mehrfachbestimmungen zugrunde.

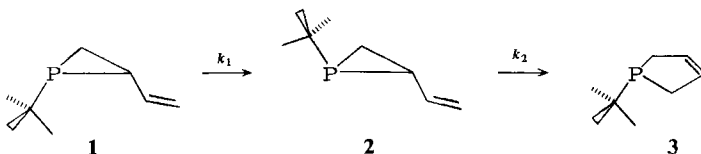
Ergebnisse

Die thermische Umlagerung von reinem *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**2**) bei 150°C führt ausschließlich zu 1-*tert*-Butyl-3-phospholen (**3**), die Konzentration von **2** nimmt in gleichem Maß ab wie die Konzentration von **3** zunimmt (s. Tab. 1). Unter der Annahme, daß die Umlagerung nach 1. Ordnung verläuft, muß die Auftragung von $\ln c$ gegen die Zeit eine Gerade ergeben mit $n = 1$. Der Koeffizient der Ausgleichsgeraden beträgt $r = 0.993$. Aus dem Diagramm wird $t_{1/2} = 93$ min ermittelt, entsprechend einem Wert von $k_2 = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tab. 1. Isomerisierung von *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**2**)
(150°C , $c_{2,0} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$)

Zeit (min)	c_2 (%)	c_3 (%)
0	99	1
25	81	19
50	68	31
75	56	43
100	49	49
125	37	63
150	31	69
175	27	72
200	21	79
225	16	84

Die Untersuchung der *cis*-Verbindung **1** bei der gleichen Temperatur zeigt zunächst einen Anstieg der Konzentration der *trans*-Verbindung, die nach ca. 110 min ein Maximum durchläuft, und nach einer Induktionsperiode einen langsameren Konzentrationsanstieg des Phospholens **3**. Die Abnahme der Konzentration von **1** nach einem angenommenen Zeitgesetz erster Ordnung führt zu einer Ausgleichsgeraden mit $r = 0.986$, was wiederum zeigt, daß $n = 1$ ist. Daraus folgt $t_{1/2} = 69$ min und für die RG-Konstante $k_1 = 1.68 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Tab. 2). Die Isomerisierung von **1** zu **2** und **3** läßt sich also durch eine Reaktionsfolge mit zwei Schritten nach erster Ordnung beschreiben:



Tab. 2. Isomerisierung von *cis*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (1)
(150°C, $c_{1,0} = 3.9 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

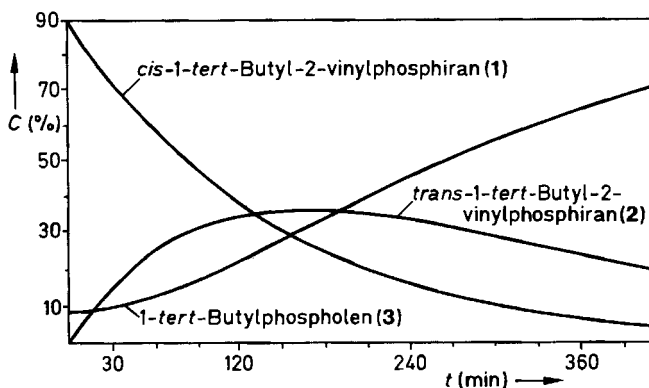
Zeit (min)	c_1 (%)	c_2 (%)	c_3 (%)	c_1 (ber.)	c_2 (ber.)	c_3 (ber.)
0	89.0	1.0	9.0	89.0	1.0	9.0
20	75.5	11.5	11.8	72.7	15.5	10.2
40	62.2	20.3	17.3	59.4	25.7	13.3
60	48.6	31.3	19.0	48.5	32.2	17.7
80	44.3	31.8	23.3	39.6	36.0	22.8
90	34.0	39.0	27.0	35.8	37.0	25.5
100	33.2	36.4	30.4	32.4	37.7	28.3
120	27.6	36.5	35.2	26.5	38.0	33.9
150	19.4	37.3	43.3	19.6	36.5	42.4
180	11.3	32.8	55.8	14.4	33.8	50.2
200	9.8	29.2	61.0	11.8	31.5	55.1
210	8.6	28.8	62.4	10.6	30.4	57.4
220	7.0	27.5	65.0	9.6	29.2	59.6
240	6.1	25.3	68.4	7.8	26.8	63.8
	$\sqrt{\bar{c}_i^2}$:			± 2.2	± 2.5	± 3.5

Dabei tritt **2** bei der Isomerisierung von **1** als Zwischenprodukt auf. Die drei simultanen Differentialgleichungen, die diese Reaktionsfolge beschreiben, haben die Lösungen²⁾:

$$c_2 = c_{1,0} \cdot k_1(k_2 - k_1)^{-1}(\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \text{ und} \\ c_3 = c_{1,0} \cdot (1 - (k_2 - k_1)^{-1}(k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)))$$

dabei ist $c_{1,0}$ die Anfangskonzentration von **1**.

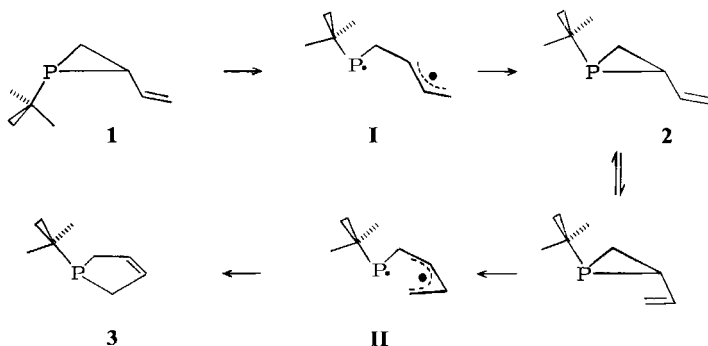
Die hiermit berechneten Werte für c_2 und c_3 unter Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 finden sich ebenfalls in Tab. 2, die Fehler von $c_{2(\text{ber.})}$ und $c_{3(\text{ber.})}$ betragen $\sqrt{\bar{c}_i^2} = \pm 2.5$ (%) bzw. $\sqrt{\bar{c}_i^2} = \pm 3.5$ (%). In Abb. 1 ist die

Abb. 1. Berechnete Konzentrations-/Zeit-Abhängigkeit von *cis*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**1**)

Konzentrations/Zeit-Abhängigkeit in graphischer Form dargestellt; die Induktionsperiode für die Bildung von 3 sowie das Maximum des Zwischenprodukts 2 kommen darin deutlich zum Ausdruck. Die Rechnungen bestätigen also die Annahme einer Folge zweier Reaktionen nach erster Ordnung mit zwei ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten.

Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund der ermittelten kinetischen Daten wird folgender Reaktionsweg postuliert: Bei der Thermolyse von *cis*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (1) entsteht zunächst durch P–C-Spaltung das *trans*-Allyl-P-Diradikal (I), aus dem sich das sterisch weniger anspruchsvolle *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (2) bildet. Erneute P–C-Spaltung führt nach Drehung der Vinylgruppe zum *cis*-Allyl-P-Diradikal (II), das schließlich das thermodynamisch stabile Phospholen 3 ergibt. Die kinetischen Daten schließen den Weg von 1 direkt zum Phospholen 3 über das Diradikal II aus. Isomerisierung ohne Radikalzwischenstufen durch Inversion am P-Atom, die ebenfalls von 1 zu 2 führen würde, erscheint wegen der hohen Inversionsbarriere des Phosphirans ausgeschlossen; für Methylphosphiran wird eine Barriere von 75 kcal/mol angegeben³⁾. Somit resultiert das folgende Reaktionsschema:



Für analoge Kohlenstoffverbindungen wird die Bildung eines *trans*-Allylradikals verglichen mit dem *cis*-Allylradikal als um 1–2 kcal/mol begünstigt angegeben⁴⁾; die dem Vinylphosphiran entsprechende carbocyclische Verbindung –Vinylcyclopropan– ist in der Literatur hinsichtlich ihrer thermischen Umlagerung ausführlich untersucht worden⁵⁾. Während *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan *cis*-Hexadien infolge intramolekularer Wasserstoff-Verschiebung liefert (die beim *tert*-Butylvinylphosphiran wegen des fehlenden α -Wasserstoffatoms nicht möglich ist), findet sich beim *trans*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan die entsprechende Isomerisierung zum Methylcyclopenten als einem Umlagerungsprodukt. Diese Reaktion ist völlig analog der Umlagerung zum Phospholen 3. Ein Vergleich der *RG*-Konstanten zeigt, daß die *tert*-butylsubstituierte phosphororganische Verbindung sich etwa 30mal schneller umlagert als Methylvinylcyclopropan. Orientierende Versuche am *cis/trans*-Gemisch von 1-Cyclohexyl-2-vinylphosphiran, des-

sen Isomerentrennung bisher nicht gelang, zeigen, daß dieses sich bei 150 °C mindestens zehnmal schneller umlagert als **1** und **2**.

Ich danke den Herren Dr. G. Fink, Dr. B. Reimann und Dr. R. Mynott für hilfreiche Diskussionen und Herrn J. Diemer für die NMR-Messungen.

¹⁾ W. J. Richter, Chem. Ber. **116**, 3293 (1983).

²⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, J. Wiley & Sons, N.Y. 1961.

³⁾ K. Mislow, Trans. N.Y. Acad. Sci. **35**, 227 (1973).

⁴⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron **19**, 715 (1963).

⁵⁾ W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. **688**, 28 (1965).