

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHA-ANALOGE S<sub>N</sub>2'-ALLYLUMLAGERUNG

Hans H. Karsch<sup>a</sup>; Hans-Ulrich Reisacher<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Garching, FRG

**To cite this Article** Karsch, Hans H. and Reisacher, Hans-Ulrich(1988) 'PHOSPHA-ANALOGE S<sub>N</sub>2'-ALLYLUMLAGERUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 35: 1, 203 — 206

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648808079383

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079383>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## PHOSPHA-ANALOGE S<sub>N</sub>2'-ALLYLUMLAGERUNG

HANS H. KARSCH\* und HANS-ULRICH REISACHER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 3, D-8046 Garching, FRG

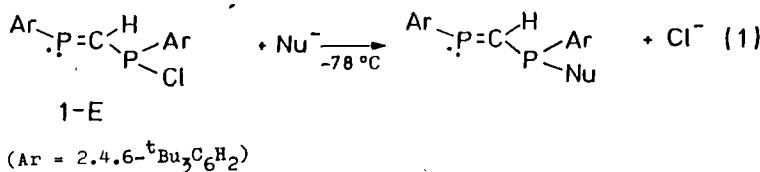
(Received June 5, 1987; in final form June 29, 1987)

The Z-isomer of Ar-P=CH-P(O<sup>t</sup>Bu)Ar (Ar = 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) is formed from the E-1,3 diphosphallylchloride Ar-P=CH-P(Cl)Ar and KO<sup>t</sup>Bu at low temperature via a S<sub>N</sub>2'- allyl rearrangement and transformed to the E-isomer thermally.

An zahlreichen Beispielen konnten in den letzten Jahren Parallelen zwischen Kohlenstoffverbindungen und ihren Phospha-analogen aufgezeigt werden.<sup>1</sup> Von besonderem Interesse ist, ob diese Analogie auch bezüglich der Reaktivität gilt, doch sind Beispiele, bei denen Reaktionsabläufe direkt verglichen werden können, selten.<sup>2</sup> Diesbezügliche Einschränkungen ergeben sich vor allem deshalb, weil die (zwar geringe) Polarität der P-C- bzw. P=C-Bindung im Gegensatz zur C-C- bzw. C=C-Bindung meist den Reaktionsablauf bestimmt. Als geeignetes Kandidatenpaar zum Reaktivitätsvergleich ist das 1,3-Diphosphallyl-/Allyl-System anzusehen, weil hier jeweils nur gleichartige Angriffszentren (2 × P bzw. 2 × C) vorliegen.

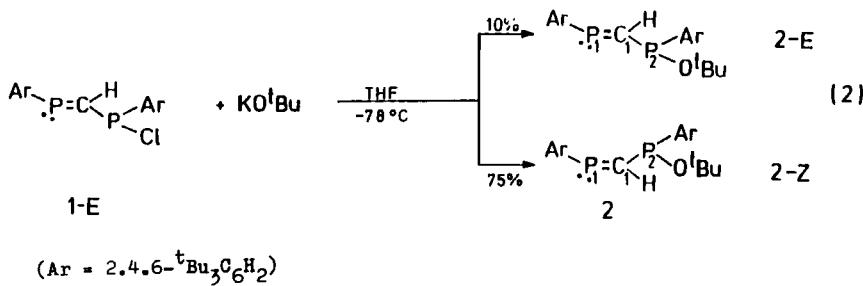
Substitutionen an Allylhalogeniden sind meist mit einer "Allyl-Umlagerung" verbunden und dabei entweder über eine S<sub>N</sub>1- oder über eine S<sub>N</sub>2'-Reaktion zu formulieren, wobei ein syn-Mechanismus überwiegt.<sup>3</sup>

Substitutionsreaktionen an dem sterisch stark gehinderten 1,3-Diphosphallylchlorid **1-E** (E-Isomer) verlaufen glatt schon bei tiefer Temperatur<sup>4</sup> (Gl. (1)).



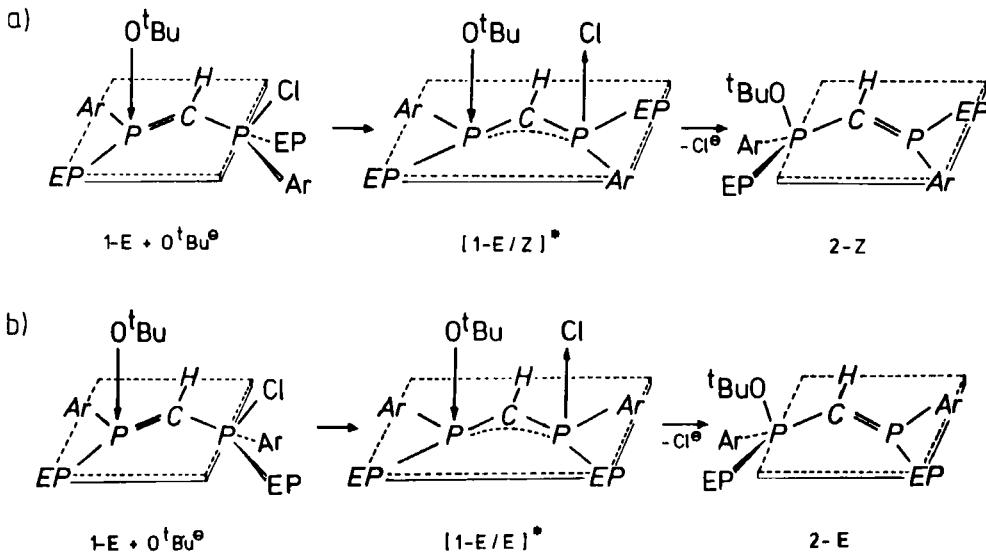
Dabei werden die Reaktionsprodukte durchweg als das sterisch günstigere und deshalb thermodynamisch bevorzugte E-Isomer isoliert. Dieses Isomer **2-E** wird auch bei der Reaktion mit KO<sup>t</sup>Bu als Nucleophil bei längerer Arbeitsdauer ausschließlich gefunden.<sup>4</sup> Wird dagegen bei tiefer Temperatur und rasch aufgearbeitet, so werden überraschend 75% Z- und nur 10% E-Isomer von **2** isoliert (Gl. (2)).

**2-Z**, das schwerer löslich als **2-E** ist und in reiner Form aus Ethanol/Pentan auskristallisiert, weist ähnliche spektroskopische Parameter wie **2-E** auf<sup>5</sup>—allerdings mit einem wichtigen Unterschied: Die Kopplungskonstante <sup>2</sup>J(PP) ist bei **2-Z** im Gegensatz zu **2-E** sehr klein.<sup>6</sup> Damit bestätigt sich ein von Becker



genanntes,<sup>8</sup> jedoch zwischenzeitlich angezweifeltes<sup>2</sup> Kriterium zur Unterscheidung von E- und Z-Isomeren bei Phosphaalkenen: zum P- "lone pair" cis-ständige Kerne weisen größere Kopplungskonstanten auf.

Für die Bildung von 2-Z kommt wie beim Kohlenstoffanalogon prinzipiell ein  $S_{N1}$ - oder  $S_{N2'}$ -Weg in Frage.<sup>9</sup> Ersterer fordert ein Diphosphallylkation als Zwischenstufe. Es konnte gezeigt werden, daß ein solches nicht frei auftritt, sondern durch intramolekulare, C,H-Addition unter Cyclisierung abreagiert.<sup>1</sup> Entsprechende Cyclisierungsprodukte werden bei der Umsetzung nach Gl. (2) nicht gefunden. Darüberhinaus ist bei einem  $S_{N1}$ -Weg mit maximal 50% 2-Z zu rechnen, und auch nur dann, wenn die kationische Zwischenstufe die (wie Modellbetrachtungen zeigen) günstige E/Z-Konformation aufweist. Eine entsprechende Konformation im Übergangszustand vorausgesetzt ( $[1-E/Z]^*$  in Figur 1a), wird bei einem  $S_{N2'}$ -Weg ausschließlich das (vorwiegend gefundene) 2-Z-Isomer erwartet. Dessen Bildung ist unabhängig davon, ob der Angriff des Nucleophils in syn-(wie in Fig. 1 gezeigt) oder in anti-Stellung zur austretenden

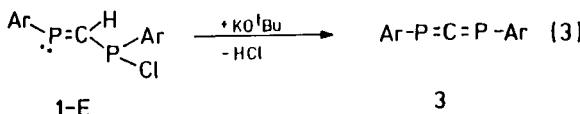


FIGUR 1 Verlauf der "Phospha-analogen  $S_N2'$ -Alliumlagerung ( $Ar = 2.4.6^{-4}Bu_3C_6H_2$ ; EP = "freies" Elektronenpaar) a) Bildung von **2-Z** über  $[1-E/Z]^*$  b) Mögliche Bildung von **2-E** über  $[1-E/E]^*$  Ob Weg a) oder b) beschritten wird, hängt lediglich von der Rotationsstellung der  $-P(Cl)Ar$ -Gruppe in **1-E** ab. Gezeigt sind das S-Enantiomer von **1-E** in der sterisch günstigen (a) und das R-Enantiomer in der sterisch weniger günstigen Rotationsstellung (b).

Gruppe erfolgt. Für die gezeigte syn-Anordnung im Übergangszustand sprechen die Befunde am analogen Kohlenstoffsystem<sup>3</sup> und sterische Betrachtungen über den Reaktionsweg: der Angriff der O<sup>t</sup>Bu-Gruppe am Ausgangsmolekül **1-E** mit pyramidalem  $\sigma^3$ -P-Arom erfolgt am leichtesten auf der sterisch am besten zugänglichen Seite des  $\sigma^2$ -P-Atoms, das ist die der sperrigen Ar-Gruppe des  $\sigma^3$ -P-Atoms abgewandte Seite.

Die phospha-analoge S<sub>N</sub>2'-Umlagerung erklärt die überwiegende Bildung von **2-Z** überzeugend. Der geringe Anteil an **2-E** (10%) ist möglicherweise aufarbeitungsbedingt: **2-Z** lagert sich in Lösung rasch in das stabilere **2-E**-Isomer um ( $t_{1/2}$  10 h bei 20°C).<sup>10</sup> Es ist aber nicht völlig auszuschließen, daß *daneben* (in geringem Maße) auch eine entsprechende Reaktion in der sterisch weniger günstigen Rotationsstellung (Fig. 1b) eintritt<sup>11</sup> oder—konkurrierend—eine normale S<sub>N</sub>2-Reaktion erfolgt.<sup>9</sup>

Unabhängig davon lässt die Reaktion nach Gl. (2) eine direkte Analogie von intermolekularen Reaktionsabläufen bei “anorganischen” und “organischen” Allylverbindungen erkennen. Sie lässt sich bezüglich der wechselseitigen Umwandlung von  $\sigma^3$ - und  $\sigma^2$ -gebundenem Phosphor der kürzlich beschriebenen (intramolekularen) phospha-analogen Cope-Umlagerung<sup>2</sup> an die Seite stellen. Auch zur intramolekularen Silylwanderung an einem P-phosphinosubstituierten Phosphaalken, die zu einem Diphosphen führt, ergibt sich eine interessante Parallelie.<sup>12</sup> Die Gesamtausbeute an **2** nach Gl. (2) wird durch eine Konkurrenzreaktion begrenzt (Gl. (3)):<sup>4</sup>



Diese Eliminierung wird bei hoher Temperatur (+30°C) zur Hauptreaktion. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen addiert **3** weder 'BuOH noch KO<sup>t</sup>Bu, sodaß ein Eliminierungs-/Additionsweg bei der Bildung von **2-Z** auszuschließen ist.

### Fußnoten und Literatur

1. H. H. Karsch, H.-U. Reisacher und G. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 454 und zitierte Literatur.
2. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
3. R. M. Magid, *Tetrahedron* **36** (1980) 1901; W.-D. Stohrer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 613.
4. H. H. Karsch, F. H. Köhler und H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3687.
5. **2-E**: gelbe Krist., Schmp. 158–160°C, MS: e/m = 638 (M<sup>+</sup>); NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): <sup>31</sup>P: δP<sub>1</sub> = 283.6 d, δP<sub>2</sub> = 83.7 d ( $J_{P_1P_2}$  195 Hz); <sup>13</sup>C: δC<sub>1</sub> = 183.5 dd ( $J_{P_1C}$  61 Hz/ $J_{P_2C}$  48 Hz); <sup>1</sup>H: δC<sub>1</sub>H = 8.1 dd ( $J_{P_1H}$  23 Hz/ $J_{P_2H}$  18 Hz). **2-Z**: gelbe Krist., Schmp. 124–5°C, MS: e/m = 582 (M<sup>+</sup>—C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>); NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): <sup>31</sup>P: δP<sub>1</sub> = 292.0 d, δP<sub>2</sub> = 98.8 d ( $J_{P_1P_2}$  24 Hz); <sup>13</sup>C: δC<sub>1</sub> = 186.7 dd ( $J_{P_1C}$  70 Hz/ $J_{P_2C}$  62 Hz); <sup>1</sup>H: δC<sub>1</sub>H = 8.7 dd ( $J_{P_1H}$  30 Hz/ $J_{P_2H}$  8 Hz).
6. Im Falle von **2** und anderen E/Z-1,3-Diphosphapropenverbindungen<sup>7</sup> ist <sup>2</sup>J(P,P) ein zuverlässiges und bequemes Unterscheidungsmerkmal der Isomeren.
7. H. H. Karsch und H.-U. Reisacher, Publikation in Vorbereitung.
8. G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462** (1980) 130; G. Becker, O. Mundt und G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **517** (1984) 89.

9. Ein "normaler"  $S_N2$ -Angriff an der Chlorphosphanfunktion, der **2-E** ergeben würde, ist u.a. sterisch weniger günstig.
10. Wird die Reaktion bei  $-78^\circ\text{C}$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, so ist **2-E** nur in Spuren nachzuweisen. Andererseits ist die Umwandlung **2-Z** nach **2-E** in der Reaktionslösung deutlich schneller als bei reinem **2-Z** ( $\text{KO}^\ddagger$  Bu-Zugabe und Temperaturerhöhung führen aber nicht zu einer Koaleszenz der Phosphorsignale).
11. Rotationsisomere lassen sich aber weder bei **1** noch bei **2** nachweisen.
12. V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, L. K. Polyachenko und L. N. Markovski, *Phosphorus Sulfur* **22** (1985) 365.