

This article was downloaded by:

On: 30 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>

1-Brom-Cyclopropan-1-phosphonsäuredimethylester-Addition von Carben an 1-Brom-vinyl-1-phosphonsäuredimethylester

Von Hans Dolhaine^a; Gerhard Hägele^a

^a Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, Düsseldorf, G.F.R.

To cite this Article Dolhaine, Von Hans and Hägele, Gerhard(1978) '1-Brom-Cyclopropan-1-phosphonsäuredimethylester-Addition von Carben an 1-Brom-vinyl-1-phosphonsäuredimethylester', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 1, 123 — 124

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808079970

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808079970>

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.

SHORT COMMUNICATION

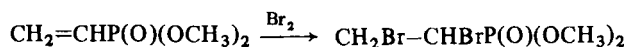
1-Brom-Cyclopropan-1-phosphonsäuredimethylester-Addition von Carben an 1-Brom-vinyl-1-phosphonsäuredimethylester

VON HANS DOLHAINE und GERHARD HÄGELE

*Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, 4000 Düsseldorf, G.F.R.*

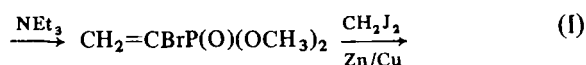
(Received June 20, 1977)

Vor kurzem berichteten wir¹ über die Addition von Halogenen (Cl₂, Br₂) und Interhalogenen (ClBr, ClI, BrI) an Vinylphosphonsäuredimethylester. Wir erhielten die 1,2-Dihaloäthan- und hieraus durch Dehydrohalogenierung die 1-Halo-Vinylphosphonate. Letztere sind offensichtlich zur Bildung von Cyclopropanabkömmlingen befähigt. Nach Gleichung (I)

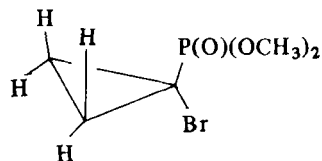


(1)

(2)



(3)



(4)

gelang es uns, den stereochemisch interessanten 1-Bromcyclopropanphosphonsäuredimethylester (4) herzustellen. (4) kann bisher weder durch Destillation noch durch präparative Gaschromatographie von begleitendem (3) abgetrennt werden. Da die Resonanzbereiche der vinylischen Protonen von (3) und der alicyclischen von (4) wohl separiert sind, gelingt eine zweifelsfreie Identifikation der gewünschten Cyclopropanverbindung.

Abbildung 1 gibt das experimentelle und das simulierte 90-MHz-¹H-nmr-Spektrum des (CH₂CH₂)-Teils in (4) wieder. Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Konjugierte Lösungen werden durch Vergleich von 60- bzw. 270 MHz-Spektren ausgeschlossen.

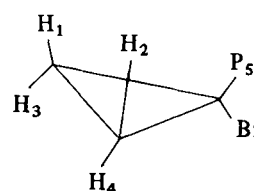
Stereospezifische Zuordnungen der Kopplungskonstanten ³J_{PH} wurden getroffen unter der Annahme²

$$^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{PH}}^0 \cos^2 \phi \quad (\text{II})$$

und unter Voraussetzung der idealen Diederwinkel von 0 bzw. 141,06° am Cyclopropanring.

TABELLE 1

¹H-nmr-Parameter der alicyclischen Protonen in (4) aus 90-MHz-Spektren, iterativ verfeinert. ν_i in Hz gegen TMS, J_{ik} in Hz. Lösung: 30 vol.% in CDCl₃.

	
ν ₁ = ν ₂	137.59 ± 0.01
ν ₃ = ν ₄	115.28 ± 0.01
J ₁₂	10.56 ± 0.02
J ₁₃ = J ₂₄	-5.95 ± 0.01
J ₁₄ = J ₂₃	7.54 ± 0.01
J ₁₅ = J ₂₅	12.70 ± 0.01
J ₃₄	10.11 ± 0.02
J ₃₄ = J ₄₅	7.12 ± 0.01
rms	0.037
N/N _T	43/48
R/R'	0/9

N ist die Zahl der zur Iteration zugewiesenen Linien, N_T die theoretisch zu erwartende Zahl von Linien, R ist die Zahl der Abweichungen (Freq. (exp.) - Freq. (ber.)) > 0.1 Hz, R' die Zahl der Abweichungen > 0.05 Hz.

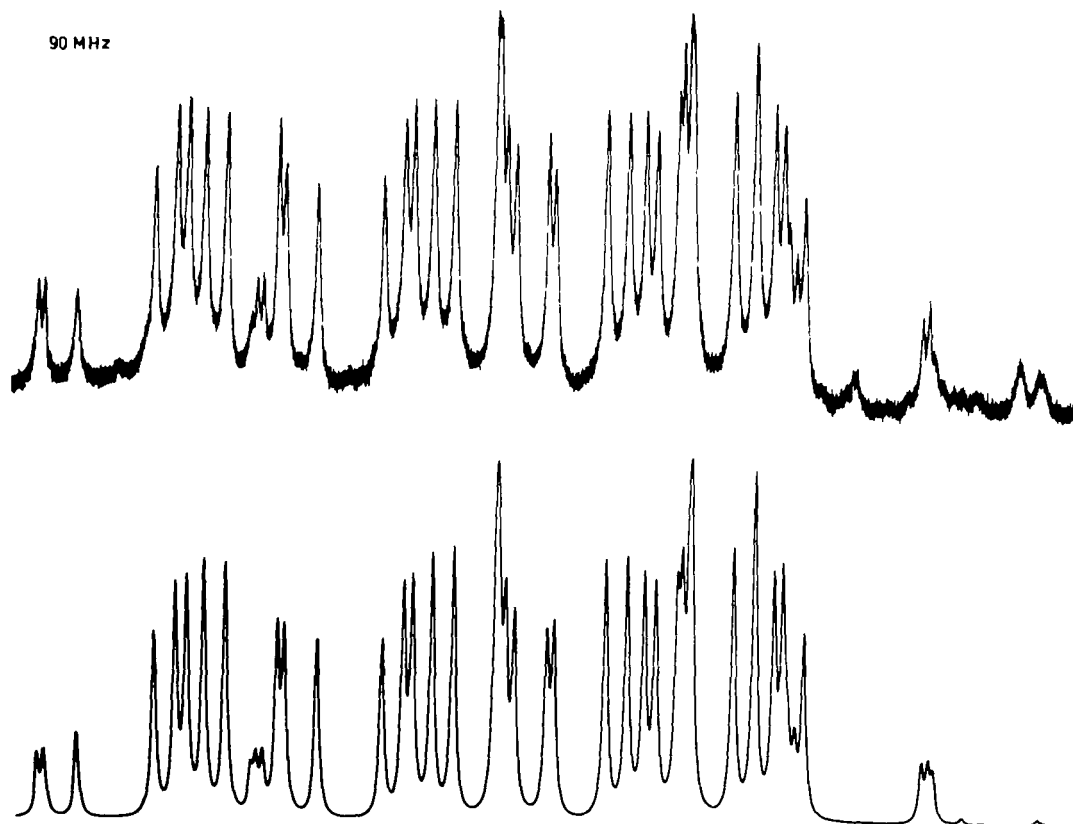


ABBILDUNG 1 90 MHz ^1H -nmr-Spektrum der alicyclischen Protonen in (4).

Wir finden unmittelbar $^3J_{\text{PH}}(0^\circ) = ^3J_{\text{PH}}^0 = 12.70 \text{ Hz}$.
Damit berechnen wir aus (II) $^3J_{\text{PH}}(141^\circ) = 7.67 \text{ Hz}$,
was gut mit dem experimentellen Wert von 7.12 Hz
übereinstimmt.

Untersuchungen zur Reindarstellung des labilen
Cyclopropanphosphonsäureesters (4) und über die
Substituentenabhängigkeit kernresonanzspektroskopischer
Parameter des Cyclopropansystems sind in Arbeit.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für
Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. G. Hägele and H. Dolhaine, *Phosphorus and Sulfur* 3, 47 (1977).
2. E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1165 (1966).