

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>

REAKTIONEN DES 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 λ ⁵,3 Δ ⁵-DIPHOSPHETS MIT ALKOHOLEN.

ALK(PHEN)OXYCARBODIPHOSPHORANE

Ekkehard Fluck^a; Karsten Lange^a; Gernot Heckmann^a

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Stuttgart

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Lange, Karsten and Heckmann, Gernot(1992) 'REAKTIONEN DES 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 λ ⁵,3 Δ ⁵-DIPHOSPHETS MIT ALKOHOLEN.
ALK(PHEN)OXYCARBODIPHOSPHORANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 72: 1, 49 – 54

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031538

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031538>

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.

REAKTIONEN DES 1,1',3,3'- TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1Λ⁵,3Λ⁵- DIPHOSPHETS MIT ALKOHOLEN. ALK(PHEN)OXCARBODIPHOSPHORANE

EKKEHARD FLUCK, KARSTEN LANGE und GERNOT HECKMANN†

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, W-6000 Frankfurt/Main 90 und Institut für Anorganische
Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80*

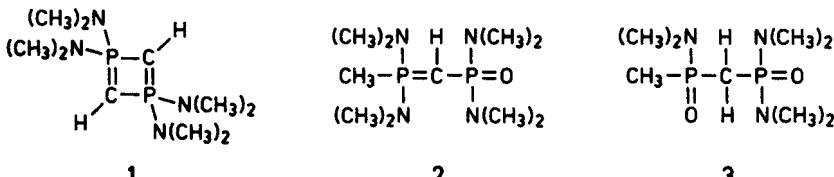
(Received July 21, 1992; in final form August 6, 1992)

Alcoholysis of 1,1',3,3'-tetrakis(dimethylamino)-1Λ⁵,3Λ⁵-diphosphete **1** with methanol, ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol, and phenol yields the alk(phen)oxy substituted carbodiphosphoranes **4–8**. The new compounds are characterized by their nmr and mass spectra. Contrarily, alcoholysis of **1** with *t*-butanol or 1,4-butanediol forms compound **2**, which is also the primary product of hydrolysis of **1**.

Key words: 1Λ⁵,3Λ⁵-diphosphete; alcoholysis; alk(phen)oxycarbodiphosphoranes; nmr; mass spectra.

EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit hatten wir die Hydrolyse der Titelverbindung **1** eingehend untersucht. Im ersten Reaktionsschritt wird Bis(dimethylamino)-phosphorylmethylen-methyl-bis(dimethylamino)phosphoran **2** gebildet. Das Hauptprodukt des zweiten Reaktionsschritts ist Bis(dimethylamino)phosphoryl-methyl(dimethylamino)-phosphonyl-methylen **3**. Der Reaktionsmechanismus wurde im einzelnen diskutiert.¹ Die vorliegende Arbeit beschreibt das Verhalten der Titelverbindung **1** gegenüber aliphatischen und aromatischen Alkoholen.



1

2

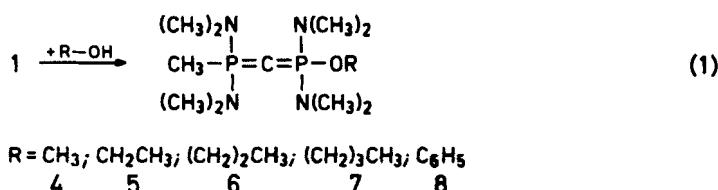
3

REAKTION DES 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1Λ⁵,3Λ⁵- DIPHOSPHETS **1** MIT UNVERZWEIGTEN, EINWERTIGEN ALKOHOLEN UND PHENOL

Tropft man etherische Lösungen von Methanol, Ethanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol bei etwa –10°C unter Röhren zu einer etherischen Lösung der Titelverbindung **1**, so kann man durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten isolieren, die alle sehr hydrolyseempfindlich sind und sich

†Author to whom all correspondence should be addressed.

mit Wasser zersetzen (s. unten). Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigen eine AB-Struktur, wobei die chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne $\delta(\text{P}_A)$ und ebenso $\delta(\text{P}_B)$ in sehr enge Bereiche von 26–28 ppm bzw. 30–36 ppm fallen. Die Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{P}_A\text{P}_B)$ liegen im für Carbodiphosphorane mit P-ständigen Dimethylaminogruppen typischen Bereich.^{2–4} Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen (s. unten) sowie die Massenspektren der isolierten Verbindungen belegen zweifelsfrei, daß bei der Alkoholyse von **1** mit den genannten Alkoholen nach Gleichung (1) die alk(phen)oxy-substituierten Carbodiphosphorane **4** bis **8** entstanden sind:



Das phenoxy-substituierte Carbodiphosphoran **8** entsteht, wenn eine etherische Lösung von **1** mit einer Lösung von Phenol in Tetrahydrofuran versetzt wird.

In den E.I.-Massenspektren (20 eV bzw. 70 eV Ionisierungsenergie) der Carbodiphosphorane **4** bis **8** findet man jeweils den zugehörigen Molpeak, dessen relative Intensität bei **5**, **6** und **7** zwischen 35 und 63% liegt (20 eV; s. Tabelle I und Experimenteller Teil). Alle Massenspektren von **4** bis **8** zeigen ferner bei m/e = 282 ein Signal mit einer relativen Intensität zwischen 33 und 100% (20 eV). Dem zu diesem Signal gehörenden Fragment ordnet man die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OP}_2$ zu, die mit jener von Verbindung **2**, dem primären Hydrolyseprodukt von **1**, übereinstimmt. Diese Zuordnung wird dadurch gestützt, daß alle in den Massenspektren von **2** gefundenen intensiven Fragmente in den Spektren der Verbindungen **4** bis **8** mit hoher Intensität wieder zu finden sind (s. Tabelle I und vgl. l.c.¹).

Wie oben vermerkt, sind die Carbodiphosphorane **4** bis **8** hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. Zur Ermittlung des Hydrolyseproduktes dieser fünf Verbindungen wurde bei Raumtemperatur eine etherische Lösung von **4** mit einer äquimolaren Menge von in Diethylether gelöstem Wasser versetzt. Dabei entsteht (nach Alkoholabspaltung) ausschließlich Bis(dimethylamino)phosphorylmethylen-methyl-bis(dimethylamino)phosphoran **2**; dies ergibt sich aus den NMR-Daten.¹ **2** ist somit das primäre Hydrolyseprodukt sowohl von **1** als auch von **4** bis **8**.

REAKTION DES 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 λ^5 ,3 λ^5 -DIPHOSPHETS **1** MIT *t*-BUTANOL

Interessanterweise ist **2** auch das Endprodukt der Reaktion von **1** mit *t*-Butanol. Wird *t*-Butanol in gleicher Weise wie die vorerwähnten Alkohole mit **1** zur Reaktion gebracht, so wird bei der Destillation des Reaktions-gemisches **2** isoliert. Zur Klärung der Frage, ob *t*-Butanol unter Bildung von *t*-Butylether lediglich als Wasserlieferant für die Hydrolyse von **1** dient oder aber primär das *t*-butoxy-substi-

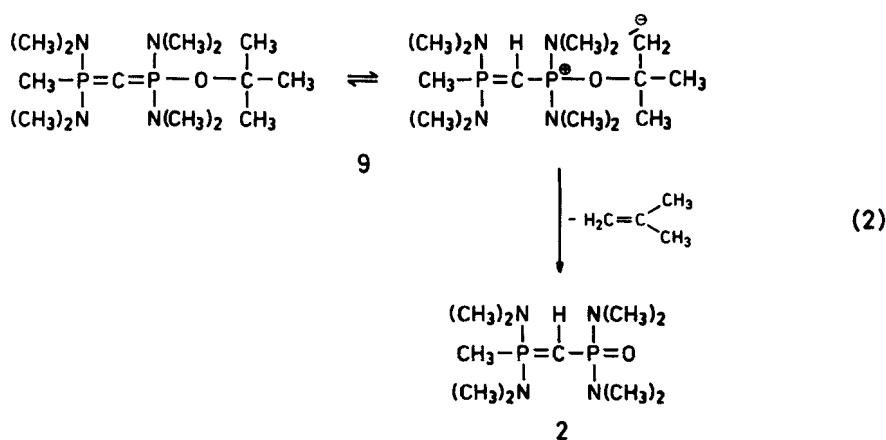
TABELLE I

Auszug aus den E.I.-Massenspektren von **4**, **5** und **8** ($\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2\text{CP}(\text{NMe}_2)_2\text{OR} = \text{M}$; R = Methyl, **4**; Ethyl, **5** und Phenyl, **8**)

m / e	rel. Intensität in %						Fragment	
	4 (295 K)		5 (305 K)		8 (360 K)			
	20 eV	70 eV	20 eV	70 eV	70 eV			
358	-	-	-	-	2.3	M ⁺ (8)		
310	-	-	35.5	9.6	-	M ⁺ (5)		
296	2.0	0.7	-	-	-	M ⁺ (4)		
282	59.8	30.9	100	28.5	61.0	(M - R + H) ⁺ α		
239	41.9	24.1	23.2	23.9	31.3	(M - R - NMe ₂ + 2H) ⁺		
238	38.4	35.7	4.7	39.9	42.4	(M - R - NMe ₂ + H) ⁺		
196	79.2	49.1	45.4	54.0	51.2	(M - R - 2NMe ₂ + 3H) ⁺		
195	58.0	73.8	6.2	52.6	80.4	(M - R - 2NMe ₂ + 2H) ⁺		
150	14.3	42.9	-	32.2	40.8	(M - R - 3NMe ₂ + H) ⁺		
149	15.0	14.4	6.0	13.7	13.7	(M - R - 3NMe ₂) ⁺		
148	64.7	34.6	45.6	31.9	34.9	[CHP(NMe ₂) ₂ (O)] ⁺		
119	16.3	26.1	-	20.2	10.7	[P(NMe ₂) ₂] ⁺		
106	11.5	53.9	-	43.3	33.8	[MeP(O)NMe ₂] ⁺		
105	100	100	7.4	92.0	100	[CH ₂ P(O)NMe ₂] ⁺		
90	6.4	31.3	-	32.9	29.4	(MePNMe ₂) ⁺		
76	4.0	27.1	-	25.7	19.2	(HPNMe ₂) ⁺		
44	20.6	73.2	3.4	100	44.0	(NMe ₂) ⁺		

α : entspricht Molpeak von Verbindung 2¹, siehe Text

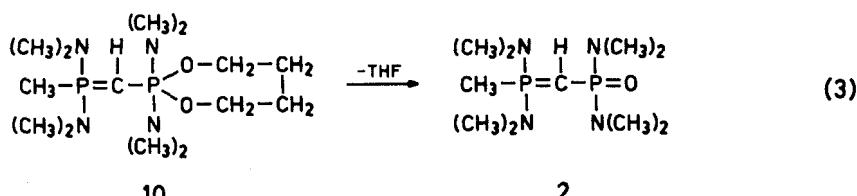
tuierte Carbodiphosphoran **9** entsteht und anschließend unter Abspaltung von Isobuten nach Gleichung (2) zerfällt, wurde die Reaktionslösung massenspektrometrisch untersucht.



Im Massenspektrum (20 eV) tritt der Molpeak des Bis(dimethylamino)-methylphosphoranylidens-bis(dimethylamino)-*t*-butoxyphosphoranylidens-methans **9** (*m/e* = 338) mit einer rel. Intensität von 2.9% auf. Isobuten (*m/e* = 56) erscheint mit einer rel. Intensität von 100%. Daraus ist zu schließen, daß die Alkoholyse von **1** mit *t*-Butanol in gleicher Weise wie die mit den unverzweigten Alkoholen verläuft.

REAKTION DES 1,1',3,3'-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1λ⁵,3λ⁵-DIPHOSPHETS MIT 1,4-BUTANDIOL

Auch bei der Reaktion von **1** mit 1,4-Butandiol wird Verbindung **2** als Produkt isoliert. Das Reaktionsgemisch enthält Tetrahydrofuran, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß es sich nach Gleichung (3) beim primären Reaktionsprodukt um das instabile Produkt **10** handelt, das unter Eliminierung von Tetrahydrofuran **2** bildet.



NMR-SPEKTREN VON 4 BIS 8

Die NMR-Daten der Carbobiphosphorane **4** bis **8** sind in Tabelle II zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen $\delta(P_A)$ und $\delta(P_B)$ (Kennzeichnung der Atome s. Tabelle II) wurden aus den $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektren mit Hilfe der ^{13}C -Satelliten über den typischen Betrag von $^1J(PCH_3)$ von ca. 91 Hz^{1,4-6} ermittelt. Damit können auch die beiden Kopplungskonstanten $^1J(P_{A,B}C^2)$ von **4** bis **8** eindeutig bestimmt werden. Für $\delta(P_A)$ findet man in engen Grenzen einen Wert um 26 ppm, der den $\delta(P)$ -Werten der $MeP(NMe_2)_2=C$ -Struktureinheit von $MeP(NMe_2)_2=C=P(NMe_2)_3$, **11** (20.8 ppm)² und $MeP(NMe_2)_2=C=P(NMe_2)_2Bu$, **12** (23.9 ppm)⁴ sehr ähnlich ist. Die Beträge der—verglichen mit jenen bei konjugierten P-Doppelyliden⁶—großen Kopplungskonstanten $^1J(P_{A,B}C^2)$ und $^2J(P_AP_B)$ von **4** bis **8** sind mit den entsprechenden Werten von **11** und **12** vergleichbar. ^{13}C -DEPT-Messungen ergaben, daß die bei ca. 0.5 ppm liegenden $^{13}C^2$ -Linien jeweils zu einem quaternären Kohlenstoffatom und damit zu einer $P=C=P$ -Triade gehören; bei **11** und **12** liegt $\delta(^{13}C)$ des zentralen Kohlenstoffatoms mit 0.4 ppm bzw. 1.55 ppm ebenfalls im Hochfeldbereich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon durchgeführt. Die verwendeten Geräte konnten mit einer Feinvakuumapparatur auf 10^{-3} Torr evakuiert werden. Normaldruck erzeugte man mit Reinstargon. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und mit Argon gesättigt.

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AM200 und AC250 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen (1H : 200.132 MHz bzw. 250.133 MHz). Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure; für $\delta(^1H)$

TABELLE II
NMR-Parameter der Carbodiphosphorane **4** bis **8** bei 300 K in C₆D₆; Konzentration 20 vol%

	δ / ppm							${}^nJ / \text{Hz}; n = 1, 2, 3$							
	4			5			6			7			8		
31P:	P _A	26.6	25.9	26.2	26.2	27.7				n=1: PA ¹	91.4	91.2	91.4	91.0	93.5 ϵ
	P _B	36.6	34.7	34.7	34.8	29.7				PA ²	213.0	217.9	216.4	216.7	220.6
13C ^a :	C ₁	17.1	17.3	17.3	17.3	16.7				PBC ²	243.3	247.7	246.7	247.0	240.6
	C ₂	0.21	0.36	0.78	0.71	3.1				n=2 ^d : PAPB	177.1	179.3	179.0	178.8	177.5
	C ₅	49.9	58.5	64.8	62.7	154.3				PBC ⁵	4.1	3.9	4.2	4.2	4.3
	C ₆	-	16.8	24.8	33.5	121.3				PAH ^a	12.7	12.6	12.7	12.8	12.7
	C ₇	-	-	11.0	19.8	129.0				n=3 ^c : PBC ¹	2.4	2.6	2.0	2.6	vgl. ϵ
	C ₈	-	-	-	14.1	122.3				PBC ⁶	-	7.1	7.6	7.6	4.8
1H ^b :	H ^a	1.33	1.30	1.36	1.35	1.09									
	H ^d	3.41	3.84	3.83	3.86	γ									
	H ^e	-	1.10	1.56	γ	η									
	H ^f	-	-	0.90	0.86										

α : die C³- und C⁴-Doublets von **4** bis **8** liegen im Bereich von 36.8 bis 37.8 ppm. β : $\delta(\text{H}^b)$ und $\delta(\text{H}^c)$ von **4** bis **8** liegen zwischen 2.44 und 2.71 ppm. γ : Multipletts zwischen 1.3 und 1.6 ppm. δ : PBH^d von **4**: 12.6 Hz; H^dH^e von **5**: 7.1 Hz; H^eH^f von **6**: 7.4 Hz; H^fH^g von **7**: 7.3 Hz. ϵ : ¹J(PAC¹) + 3J(PBC¹); ζ : bei **4** bis **7** findet man für 3J(PAB^b) und 3J(PBC^c) Werte zwischen 10.5 und 11.2 Hz. η : Multipletts zwischen 6.7 und 7.2 ppm.

und $\delta(^{13}\text{C})$ wurde Tetramethylsilan (TMS) als Standard benutzt. Positive δ -Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigen Feldstärken relativ zum Standard.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711-Spektrometer der Fa. Varian registriert.

Bis(dimethylamino)methylphosphoranylidien-bis(dimethylamino)methoxyphosphoranylidien-methan, 4: 4.59 g (17.36 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dimethylamino)-1A⁵,3λ⁵-diphosphet 1 werden in 10 ml Diethylether gelöst. Die auf -10°C gekühlte Lösung wird unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 0.53 ml (13 mmol) Methanol in 5 ml Diethylether versetzt. Danach wird 10 min. weiter gerührt. Nach 10 min. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird im Feinvakuum über eine Mikro-Vigreuxkolonne destilliert. Sdp. 40–50°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 2.77 g, d.s. 54% d.Th. C₁₁H₃₀N₄OP₂ (296.33). Ber.: C, 44.5; H, 10.1; N 18.9. Gef.: C, 43.1; H, 10.0; N, 17.3%. Massenspektrum s. Tabelle I.

Bis(dimethylamino)methylphosphoranylidien-bis(dimethylamino)ethoxyphosphoranylidien-methan, 5: Darstellung wie bei 4 aus 3.14 g (11.8 mmol) 1 und 0.5 ml Ethanol. Sdp. 37–51°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 2.3 g, d.s. 63% d.Th. C₁₂H₃₂N₄OP₂ (310.36). Ber.: C, 46.5; H, 10.3; N, 18.0. Gef.: C, 44.0; H, 10.2; N, 16.4%. Massenspektrum s. Tabelle I.

Bis(dimethylamino)-methylphosphoranylidien-bis(dimethylamino)-n-propoxypyrophoranylidien-methan, 6: Darstellung wie bei 4 aus 3.06 g (11.5 mmol) 1 und 0.7 ml n-Propanol. Sdp. 75–85°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 2.61 g, d.s. 70% d.Th. C₁₃H₃₄N₄OP₂ (324.39). Ber.: C, 48.1; H, 10.5; N, 17.3. Gef.: C, 44.6; H, 10.2; N, 15.3%. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum, 300 K (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV; rel. Int. in % bei 70 eV; Fragment; R = (CH₂)₂CH₃): 324; 58.5; 18.8; M⁺ – 282; 33.0; 13.6; (M – R + H)⁺ – 266; 82.1; 57.7; (M – R – Me)⁺ – 238; 20.1; 19.8; (M – R – NMe₂ + H)⁺ – 237; 100; 100; (M – R – NMe₂)⁺ – 196; 17.6; 11.2; (M – R – 2NMe₂ + 3H)⁺ – 150; 2.6; 22.2; (M – R – 3NMe₂ + H)⁺ – 148; 16.7; 7.5; [CHP(NMe₂)₂(O)]⁺ – 105; 16.1; 20.1; [CH₂P(O)NMe₂]⁺ – 90; –; 19.6; (MePNMe₂)⁺ – 44; 2.9; 32.8; (NMe₂)⁺.

Bis(dimethylamino)methylphosphoranylidien-bis(dimethylamino)-n-butoxy-phosphoranylidien-methan, 7: Darstellung wie bei 4 aus 2.38 g (9 mmol) 1 und 0.82 ml n-Butanol. Sdp. 99–114°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 2.01 g, d.s. 69% d.Th. C₁₄H₃₆N₄OP₂ (338.42). Ber.: C, 49.7; H, 10.6; N, 16.6. Gef.: C, 46.2; H, 10.3; N, 13.8%. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV (330 K); rel. Int. in % bei 70 eV (310 K); Fragment; R = (CH₂)₃CH₃): 338; 63.0; 4.1; M⁺ – 282; 65.8; 19.3; (M – R + H)⁺ – 280; 100; 12.6; (M – R – H)⁺ – 251; 82.7; 19.4; (M – 2NMe₂ + H)⁺ – 238; 11.3; 22.9; (M – R – NMe₂ + H)⁺ – 196; 61.4; 23.5; (M – R – 2NMe₂ + 3H)⁺ – 150; –; 24.2; (M – R – 3NMe₂ + H)⁺ – 148; 42.3; 18.6; [CHP(NMe₂)₂(O)]⁺ – 105; 37.3; 53.1; [CH₂P(O)NMe₂]⁺ – 90; 8.3; 28.2; (MePNMe₂)⁺ – 44; 21.0; 100; (NMe₂)⁺.

Bis(dimethylamino)methylphosphoranylidien-bis(dimethylamino)phenoxyphosphoranylidien-methan, 8: Darstellung wie bei 4 aus 3.96 g (15 mmol) 1 und 1.41 g Phenol; das jedoch in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst ist. Sdp. 105–112°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 3.86 g, d.s. 72% d.Th. C₁₆H₃₂N₄OP₂ (358.40). Ber.: C, 53.6; H, 8.9; N, 15.6. Gef.: C, 50.1; H, 9.4; N, 15.1%. Massenspektrum s. Tabelle I.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die Unterstützung der Arbeiten. Der eine von uns (K.L.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. E. Fluck, M. Spahn und G. Heckmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **601**, 65 (1991).
2. E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon und H. Borrman, *Z. anorg. allg. Chem.*, **567**, 23 (1988).
3. R. Appel, U. Baumeister und F. Knoch, *Chem. Ber.*, **116**, 2275 (1983).
4. W. Plass, M. Spahn, G. Heckmann und E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, **47b**, 947 (1992).
5. W. Plass, G. Heckmann, E. Fluck, C. Krüger und S. Werner, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1487 (1990); E. Fluck, G. Heckmann und W. Plass, *Z. anorg. allg. Chem.*, **594**, 47 (1991).
6. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 47 (1987).