

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>

CARBODIPHOSPHAN (2.4.6-^tBu₃C₆H₂-P₂)C: REAKTION MIT NUKLEOPHILEN

Hans H. Karsch^a; Hans-Ulrich Reisacher^a

^a Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Garching, FRG

To cite this Article Karsch, Hans H. and Reisacher, Hans-Ulrich(1988) 'CARBODIPHOSPHAN (2.4.6-^tBu₃C₆H₂-P₂)C: REAKTION MIT NUKLEOPHILEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 36: 1, 69 – 72

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808078999

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808078999>

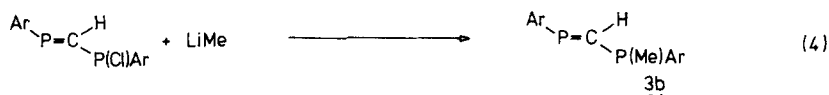
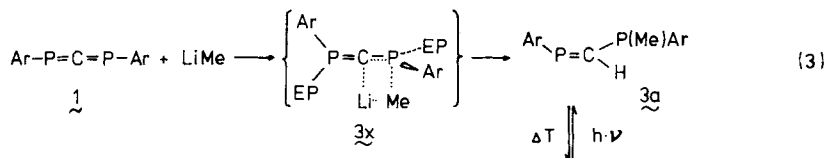
PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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.

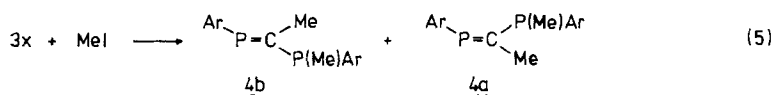
The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any 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.

Ebenfalls einem P-Angriff entsprechend wird aus **1** und LiMe (1:1) in THF nach hydrolytischer Aufarbeitung **3a** erhalten, also ein Z-„1.3-Diphosphapropen“ (Gl.3). Dieses wandelt sich in Lösung ($t_{1/2}(25^\circ\text{C}) \sim 8\text{h}$) in das E-Isomer **3b** um, das seinerseits photolytisch teilweise in **3a** überführbar ist und sich auch direkt nach Gl.(4) erhalten läßt (EP = freies Elektronenpaar).⁹



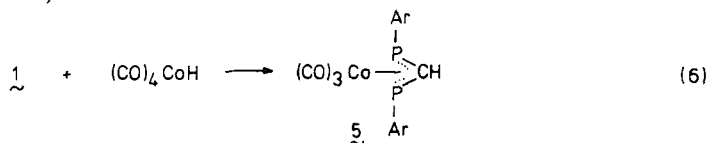
Die Bildung des Z-Isomeren **3a** läßt sich verstehen, wenn man eine (nicht isolierte) Zwischenstufe **3x** annimmt, deren Hydrolyse (Li^+/H^+ -Austausch) **3a** liefert. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, daß Reaktionen von Organolithiumverbindungen i. allg. nicht über Carbanionen verlaufen.¹⁰ Im Einklang mit der Formulierung von **3x** steht auch das ³¹P-NMR Spektrum der Reaktionslösung vor der Hydrolyse.⁹

Wird **3x** mit Methyljodid umgesetzt, so wird **4a, b** als Isomergemisch ($\sim 40:60$) erhalten (Gl.5).¹¹



Die Isomerenverteilung ist wegen der hier noch rascheren Isomerisierung $\text{Z} \rightarrow \text{E}$ ($t_{1/2}(25^\circ\text{C}) \sim 4\text{h}$) vermutlich aufarbeitungsbedingt.

Dagegen konnte mit KH in THF keine Reaktion beobachtet werden. Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die bei der weitgehend heterogenen Natur dieser Umsetzung eine Rolle spielen können und um den Einfluß eines Übergangsmetallzentrums miteinzubeziehen, haben wir **1** mit $(\text{CO})_4\text{CoH}$ in THF umgesetzt. Im erhaltenen Reaktionsgemisch läßt sich als Hauptkomponente **5** nachweisen, das auf anderem Wege schon dargestellt wurde¹² und deshalb leicht zu identifizieren ist (Gl.6).¹³



Damit ist zum ersten Mal¹⁵ der Nachweis erbracht, daß **1** sich in ähnlicher Weise wie andere Heteroallene (z.B. $\text{C}(\text{NR})_2$) in eine Metall-Wasserstoffbindung einschieben läßt. Der im Vergleich zu den vorgenannten Reaktionen mit Nukleophilen andersartige Verlauf dieser Reaktion, d.h. die C—H-Bindungsbildung, ist vermutlich durch die vorausgehende Koordination von **1** an das Metallzentrum bedingt. Eine entsprechende Zwischenstufe war aber nicht zweifelsfrei nachzuweisen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeitsoperationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. (2.4.6-^tBu₃C₆H₂-P≡C, **1**, wurde wie in Lit. 2b beschrieben, dargestellt. Korrekte Elementaranalysen wurden für **2**, **3a**, **3b** und das Isomerengemisch **4a**, **b** erhalten.

Darstellung von 2 nach Gl.2: 2,82 g **1** (5.0 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 0.63 ml Me₃PCH₂ (5.1 mmol), gelöst in 5 ml THF, versetzt und die Mischung 3h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein schwach gelber Feststoff, 3.04 g (92.8%) Schmp. 170°C (Zers.)

Darstellung von 3a, 3b und 3x nach Gl.3: 1.13 g **1** (2.00 mmol) in 30 ml THF werden bei -78°C mit 1.2 ml einer 1.8N-Lösung von LiCH₃ (2.16 mmol) versetzt und 1h gerührt. Zum Nachweis von **3x** wird die Reaktionslösung direkt ³¹P-spektroskopisch untersucht. Nach Addition von 0.06 ml H₂O (3.33 mmol) läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 1/2h und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Der Rückstand wird in 30 ml Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der feste Rückstand wird NMR-spektroskopisch vermessen (C₆D₆). Nach längerem Stehen bei +25°C läßt sich in der Lösung auch **3b** nachweisen, das sich beim Bestrahlen der Lösung (HG-Hochdrucklampe, 254 nm) wieder (teilweise) in **3a** überführen läßt.

Darstellung von 3b nach Gl.4: 3.00 g 2.4.6-^tBu₃C₆H₂-P=CH-P(Cl)-2.4.6-^tBu₃C₆H₂^{b)} (4.99 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 2.8 ml einer 1.8N-Lösung von LiCH₃ in Ether bei -78°C versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 4h. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der gelbe Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert: gelber Feststoff, 2.61 g (90%), Schmp. 74-6°C.

Darstellung von 4a, b nach Gl.5: Es wird wie bei der Darstellung von **3a**, **b** gearbeitet (Gl.3), statt H₂O werden 0.19 ml MeI (30.5 mmol) zugesetzt. Die Charakterisierung des gelben Feststoffs erfolgt NMR-spektroskopisch.

Darstellung von 5 nach Gl.6: 2.82 g **1** (5.0 mmol) in 40 ml THF werden bei -78°C mit 0.86 (CO)₄CoH (5.0 mmol) versetzt. Man rührt 2h bei Raumtemperatur und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der braune Rückstand wird NMR-spektroskopisch (C₆D₆) untersucht.

FUßNOTEN UND LITERATUR

1. Für Phosphorheterocumulene s.z.B.: J. I. C. Cadogan und P. K. G. Hodgson, *Phosphorus and Sulfur* **30**, 3 (1987).
2. (a) M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 689; (b) H. H. Karsch, F.-H. Köhler und H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3687, (1984); (c) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus und F. Knoch, *Angew. Chem.* **96**, 620 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 619 (1984).
3. H. H. Karsch, H.-U. Reisacher und G. Müller, *Angew. Chem.* **96**, 619 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 618 (1984).
4. M. T. Nguyen und A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1985**, 2005.
5. H. H. Karsch und H.-U. Reisacher, Publikation in Vorbereitung.
6. H.-U. Reisacher, Dissertation TU München, 1986.
7. **2**: ³¹P-NMR (C₆D₆, 25°C): δ(σ²-P) = +237.8 d (201 Hz); δ(σ³-P) = -22.0 dd (201/140 Hz); δ(σ⁴-P) = +3.4 d (140 Hz).
8. E- und Z-Isomere lassen sich bei "1.3-Diphosphapropenen" leicht durch die Größe von ²J(PP) unterscheiden: E-Isomere haben eine große (100 Hz und mehr), Z-Isomere eine kleine (5-30 Hz) Kopplungskonstante.⁶
9. **3a**: {¹H}-³¹P-NMR (C₆D₆, 25°C): δ(σ²-P) = 256.3 d; δ(σ³-P) = -7.0 d (28 Hz); **3b**: {¹H}-³¹P-NMR (C₆D₆, 25°C): δ(σ²-P) = 246.7 d; δ(σ³-P) = -18.0 d (156 Hz); **3x**: {¹H}-³¹P-NMR (C₆D₆, 25°C): δ(σ²-P) = 139.5 d; δ(σ³-P) = -24.8 d (9 Hz).
10. P. v. R. Schleyer, G. W. Spitznagel und J. Chandrasekhar, *Tetrahedron Lett.* **27**, 4411 (1986) und dort zitierte Literatur.
11. **4a**: {¹H}-³¹P-NMR (C₆D₆, 25°C): δ(σ²-P) = +232.0 d; δ(σ³-P) = -6.8 d (18 Hz); **4b**: {¹H}-³¹P-NMR (C₆D₆, 25°C): δ(σ²-P) = +224.2 d; δ(σ³-P) = -12.0 d (150 Hz).

12. R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.* **97**, 421 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 420 (1985).
13. **5**: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta\text{P} = +33.8 \text{ d}$ ($J(\text{PCH}) = 6 \text{ Hz}$)¹⁴; ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{CH} = 5.6 \text{ t}$ ($J(\text{PCH}) = 6.6 \text{ Hz}$).
14. Lit¹²: $\delta\text{P} = 34.4 \text{ d}$ ($J(\text{PCH}) = 7.0 \text{ Hz}$).
15. Ein entsprechendes Resultat wurde auch von anderer Seite erzielt: J. F. Nixon, persönliche Mitteilung.