

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 ( $2.4.6\text{-}^3\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-P}_2\text{C}$ ): REAKTION MIT ELEKTROPHILEN

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) 'CARBODIPHOSPHAN ( $2.4.6\text{-}^3\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-P}_2\text{C}$ ): REAKTION MIT ELEKTROPHILEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 36: 3, 213 – 215

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808079019

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079019>

## 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.

# CARBODIPHOSPHAN (2.4.6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-P=)C: REAKTION MIT ELEKTROPHILEN

HANS H. KARSCH und HANS-ULRICH REISACHER

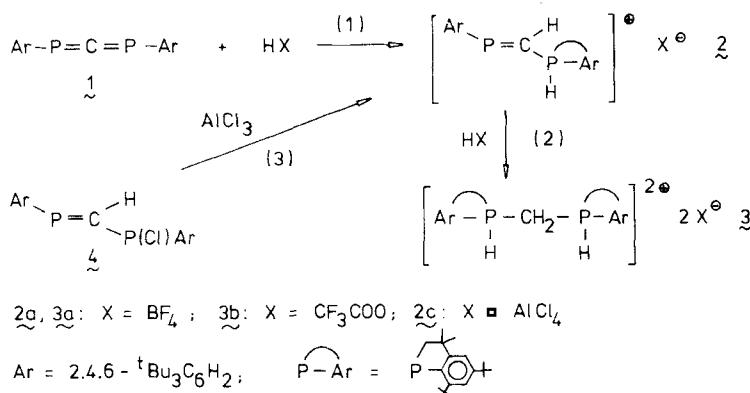
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, FRG

(Received October 30, 1987)

The reaction of Ar-P=C=P-Ar (Ar = 2.4.6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) with electrophiles (H<sup>+</sup>, S<sub>8</sub>) proceeds at the phosphorus atom with subsequent cyclisation of an *o*-butyl group.

Darstellung und Eigenschaften, Thermolyse, Struktur und Reaktionen mit Nukleophilen des ersten Carbodiphosphanderivats, Ar-P=C=P-Ar (Ar = 2.4.6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), **1**, wurden in vorangegangenen Veröffentlichungen mitgeteilt.<sup>1</sup> Nach ab initio-Rechnungen für den Grundkörper H-P=C=P-H sollte die Reaktion mit Nukleophilen über einen Angriff am Phosphor verlaufen,<sup>2</sup> was bei **1** auch tatsächlich gefunden wird,<sup>1</sup> während für eine Reaktion mit Elektrophilen (als H<sup>+</sup>) ein Angriff am Kohlenstoff vorhergesagt wird. Allerdings liegt die P-Protonenaffinität nur 16 kcal/mol über der des C-Atoms, so daß für "reale Moleküle" wie **1** auch ein Angriff von H<sup>+</sup> am Phosphor nicht völlig auszuschließen ist.<sup>2</sup> Wir berichten hier über die Reaktion von **1** mit Protonsäuren und mit Schwefel als Elektrophile.

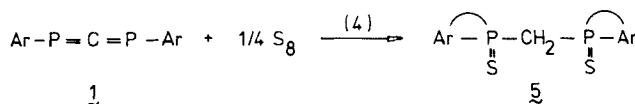
Während bei der Umsetzung von **1** mit etherischer HCl auch bei hohem Säureüberschüß keine Reaktion eintritt, wird mit CF<sub>3</sub>COOH und HBF<sub>4</sub>/Et<sub>2</sub>O eine zweifache Addition beobachtet (Gl. (1), (2)).



Über die bei der Reaktion mit HBF<sub>4</sub>/Et<sub>2</sub>O isolierbare Zwischenstufe **2**, die auch über Gl. (3) zugänglich ist, haben wir bereits berichtet.<sup>3</sup> **3a** und **3b** werden jeweils als das erwartete Diastereomerenpaar (meso: rac ~ 1:1) isoliert.<sup>4</sup> Sowohl bei **2a/2c** als auch bei **3a/3b** erfolgt offensichtlich eine C,H-Addition einer

*o*-<sup>t</sup>Bu-Gruppe des Arylsubstituenten, entweder über eine bekannte 1,1-Addition<sup>5</sup> oder über eine neuartige 1,2-Addition, die beide unter P-C-Bindungsbildung verlaufen. Eine Entscheidung, welcher Weg zutrifft und damit auch über die Herkunft der an C bzw. P gebundenen H-Atome ermöglicht die Umsetzung von **1** mit CF<sub>3</sub>COOD: das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts **3b** (**D**) erscheint als Triplet mit <sup>1</sup>J(PD) = 79 Hz, eine <sup>1</sup>J(PH)-Kopplung tritt nicht auf. Damit ist klar, daß — im Gegensatz zu den Vorhersagen für H—P=C=P—H—**1** von H<sup>+</sup>/D<sup>+</sup> am Phosphor angegriffen wird. Dadurch wird am Kohlenstoffatom in **1** eine positive Ladung induziert, so daß die C,H-Addition der *o*-<sup>t</sup>Bu-Gruppe als 1,2-Addition verläuft (bei der 1,1-Addition ist der Phosphor selbst positiviert).<sup>6</sup>

Eine ganz ähnliche cyclisierende 1,2-Addition wird bei der Umsetzung von **1** mit Schwefel als Elektrophil gefunden (Gl. (4)), so daß hier vermutlich ähnliche Verhältnisse wie bei der Reaktion mit  $\text{H}^+$  vorliegen.



Auch **5** wird als Diastereomerenpaar isoliert, allerdings fallen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale offensichtlich zusammen,<sup>4</sup> so daß sich eine Unterscheidung nur im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erkennen gibt.<sup>7</sup>

Mit einer Reihe von weiteren Elektrophilen, z.B. O<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub> und MeI konnte keine Reaktion mit **1** beobachtet werden, wofür vermutlich sterische Gründe ausschlaggebend sind. Dagegen ist **1** als neuartiger und vielseitiger Ligand für komplexe Übergangsmetallzentren von Interesse, wobei die Koordination über das terminale P-atom<sup>8</sup> oder gemeinsam über P- und C-Atom erfolgt.<sup>9,10</sup>

Der gleichartige Verlauf der Reaktion von **1** mit Nukleophilen<sup>1</sup> und Elektrophilen zeigt im übrigen, daß die Polarität ( $\bar{P}-\bar{C}$ ) der  $P=C$ -Bindung im Grundzustand nicht allein ausschlaggebend für die Additionsrichtung sein kann. Sterische Einflüsse (das zentrale C-Atom ist, wie Modellbetrachtungen zeigen, "abgeschirmter" als die terminalen P-Atome) sowie eine Umkehrung der Polarität ( $\bar{P}-\bar{C}$ ) in niedrig liegenden, angeregten Zuständen<sup>2</sup> sollten demnach ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeitsoperationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. (2.4.6-*Bu*<sub>3</sub>*C*<sub>6</sub>H<sub>2</sub>=C, **1**, wurde wie in Lit. 5a beschrieben dargestellt.

Darstellung von 3a nach Gl.2: Zu 2.26 4.00 mmol) 1 in 50 ml Toluol werden bei 20°C 8 ml einer 1N-Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether langsam zugetropft. Unter Rühren lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 2h wird vom gebildeten weißen Niederschlag abfiltriert, mit 2 x 20 ml Pentan gewaschen, und der erhaltene Feststoff i.Vak. getrocknet: 2.19 g (74%), Schmp. 154–6°C.

Darstellung von **3b** bzw. **3b(D)** nach Gln. 1/2: In einem NMR-Rohr ( $\phi 5$  mm) werden 50 mg (0.09 mmol) **1** in 0.5 ml  $C_6D_6$  gelöst und bei 0°C mit einem Tropfen  $CF_3COOH$  bzw.  $CF_3COOD$  versetzt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur werden die Lösungen NMR-spektroskopisch vermessen.

Darstellung von **5** nach Gl.4: 2.26 g (4.00 mmol) **1** werden mit 0.26 g (1.01 mmol) **S<sub>8</sub>** in 50 ml Toluol bei 60°C 24 h gerührt. Der gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert, 2x mit je 20 ml Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet: 1.08 g (42.9%), Schmp. 135–7°C. Das Filtrat enthält 2,2-(2,4,6-Tri-t-butylphenylphosphiniden)-6,8-di-t-butyl-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-phosphaphthalen<sup>10,11</sup>.

## LITERATUR

1. H. H. Karsch und H.-U. Reisacher, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck und dort zitierte Literatur.
2. M. T. Nguyen und A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1985**, 2005.
3. H. H. Karsch, H.-U. Reisacher und G. Müller, *Angew. Chem.* **98**, 467 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 454, (1986).
4.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): **3a**:  $\delta P = 15.7$  und 20.9 ( $^1J(\text{PH}) = 559$  Hz); **3b**:  $\delta P = 10.05$  und 10.64 ( $^1J(\text{PH}) = 549$  Hz); **3b(D)**:  $\delta P = 7.3$  ( $^1J(\text{PD}) = 79$  Hz); **5**:  $\delta P = 55.5$ .
5. a) H. H. Karsch, F.-H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3687 (1984) u. dort zitierte Literatur. b) Auch die Reaktion nach Gl.(3) ist als 1,1-Addition aufzufassen.
6. Die Interpretation ist mit einem polaren Reaktionsweg, unter Zugrundelegung einer Polarisierung der Art  $\bar{\text{C}}-\ddot{\text{H}}$  für die *o*-'Bu-Gruppe, in Einklang.
7.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): **5-rac**:  $\delta \text{CH}_2 = 2.47$  dd ( $^2J(\text{PH}) = 0/8.5$  Hz;  $^1J(\text{HH}) = 15.7$  Hz) und 4.45 dd ( $^2J(\text{PH}) = 0/8.5$  Hz;  $^1J(\text{HH}) = 15.7$  Hz); **5-meso**:  $\delta \text{CH}_2 = 3.28$  t ( $^2J(\text{PH}) = 12.0$  Hz).
8. M. Yoshifuji, K. Shibayama, T. Hashida, K. Toyota, T. Niitsu, I. Matsuda, T. Sato und N. Inamoto, *J. Organomet. Chem.* **311**, C63 (1986).
9. C. A. Apkan, M. F. Meidine, J. F. Nixon, M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 946.
10. H.-U. Reisacher, Dissertation TU München, 1986.
11. a) H. H. Karsch, A. Appelt, H.-u. Reisacher und G. Müller, *Phosphorus and Sulfur* **30**, 417 (1987); b) M. Yoshifuji, T. Niitsu, K. Toyota, N. Inamoto, H. H. Karsch und H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Letters*, Manuskript eingereicht.