

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-P=)₂C: REAKTION MIT ELEKTROPHILEN

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-P=)₂C: 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

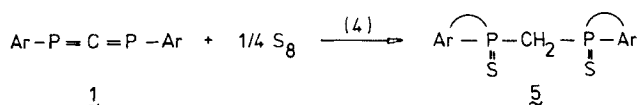
Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

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.

o-^tBu-Gruppe des Arylsubstituenten, entweder über eine bekannte 1,1-Addition⁵ 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 CF₃COOD: das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts **3b** (**D**) erscheint als Triplett mit ¹J(PD) = 79 Hz, eine ¹J(PH)-Kopplung tritt nicht auf. Damit ist klar, daß — im Gegensatz zu den Vorhersagen für H—P=C=P—H—**1** von H⁺/D⁺ am Phosphor angegriffen wird. Dadurch wird am Kohlenstoffatom in **1** eine positive Ladung induziert, so daß die C,H-Addition der *o*-^tBu-Gruppe als 1,2-Addition verläuft (bei der 1,1-Addition ist der Phosphor selbst positiviert).⁶

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 H⁺ vorliegen.



Auch **5** wird als Diastereomerenpaar isoliert, allerdings fallen die ³¹P-NMR-Signale offensichtlich zusammen,⁴ so daß sich eine Unterscheidung nur im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen gibt.⁷

Mit einer Reihe von weiteren Elektrophilen, z.B. O₂, PCl₃ 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-atom⁸ oder gemeinsam über P- und C-Atom erfolgt.^{9,10}

Der gleichartige Verlauf der Reaktion von **1** mit Nukleophilen¹ und Elektrophilen zeigt im übrigen, daß die Polarität ($\overset{+}{\text{P}}-\overset{-}{\text{C}}$) der P=C-Bindung im Grundzustand nicht allein ausschlaggebend für die Additionsrichtung sein kann. Sterische Einflüsse (das zentrale C-Atom ist, wie Modellbetrachtungen zeigen, "abgeschirmt" als die terminalen P-Atome) sowie eine Umkehrung der Polarität ($\overset{-}{\text{P}}-\overset{+}{\text{C}}$) in niedrig liegenden, angeregten Zuständen² 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-^tBu₃C₆H₂≡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 HBF₄ in Ether langsam zugetropft. Unter Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 2h wird vom gebildeten weißen Niederschlag abfiltriert, mit 2 × 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 Gl. 1/2: In einem NMR-Rohr (ϕ5 mm) werden 50 mg (0.09 mmol) **1** in 0.5 ml C₆D₆ gelöst und bei 0°C mit einem Tropfen CF₃COOH bzw CF₃COOD 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) S₈ in 50 ml Toluol bei 60°C 24h 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-phosphanaphthalen^{10,11}.

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}P -NMR (CD_2Cl_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 C^--H^+ für die *o*- ^iBu -Gruppe, in Einklang.
7. ^1H -NMR (CD_2Cl_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.