

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-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-P)<sub>2</sub>C: REAKTION MIT WASSER

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-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-P)<sub>2</sub>C: REAKTION MIT WASSER', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 37: 3, 241 — 242

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648808079043

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079043>

## 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)<sub>2</sub>C: REAKTION MIT WASSER

HANS H. KARSCH und HANS-ULRICH REISACHER

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

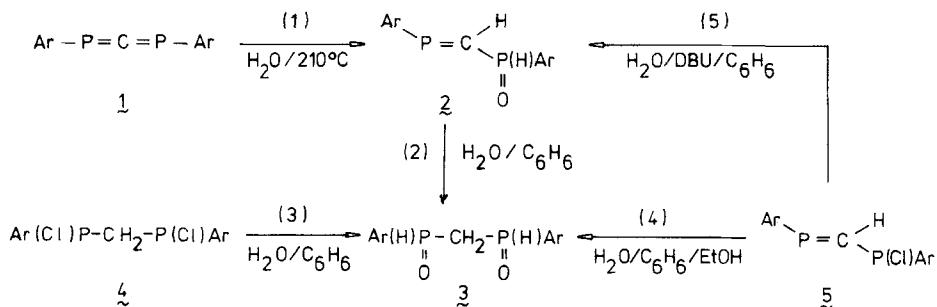
(Received December 29, 1987)

Ar—P=C=P—Ar (Ar = 2.4.6—<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) reacts with water only at elevated temperatures to give the di-sec. phosphine oxide Ar(H)PCH<sub>2</sub>P(H)Ar via a P(V)-substituted phosphaalkene intermediate.



In vorausgegangenen Mitteilungen haben wir über die Reaktion von 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**, mit Nukleophilen und Elektrophilen berichtet.<sup>1</sup> Der gleichartige Verlauf (jeweils Reaktion am Phosphoratom) ließ die Frage wichtig erscheinen, wie die Reaktion mit einem Dipol, also bei gleichzeitiger Anwesenheit eines nukleophilen und elektrophilen Angriffszentrums, ablaufen würde. Der Reaktion mit Wasser sollte hier Modellcharakter zukommen.

Unter Normalbedingungen reagiert **1** mit Wasser nicht. An Luft und in wässriger Suspension ist es praktisch inert. Auch Mischungen Wasser/organisches Lösungsmittel führen zu keiner Reaktion. Kurzzeitiges Erhitzen (2 min) von festem, feuchten **1** auf +210°C ergibt jedoch das Additionsprodukt **2**<sup>2</sup> (Gl.(1)), das in Benzol/Wasser (50°C, 8 h) zum Bis-additionsprodukt **3**<sup>2</sup> weiterreagiert (Gl.(2)). Direkt wird **3** auch aus **1** und Toluol/Wasser (80°C/8 h) gebildet.



Auch aus **4** und **5** wird mit H<sub>2</sub>O **3** gebildet (Gln.(3), (4)). Allerdings sind diese Reaktionen langsam, Gl.(4) erfordert mehrere Wochen Reaktionszeit. Vergleichsweise schnell reagiert dagegen **2**, das auch nach (Gl.(5)) erhältlich ist, mit Wasser weiter (s.o.). **3** wird in allen Fällen nur in der meso-Form erhalten.<sup>3</sup> Dies ist auf die langen Reaktionszeiten zurückzuführen: In C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O reagiert **4** so schnell mit Wasser (30°C, 1 h), daß **3** als Diastereomerengemisch isoliert werden kann, doch lagert sich **3-rac.** (in CDCl<sub>3</sub>-Lösung) innerhalb weniger Stunden in **3-meso** um, das offensichtlich sterisch begünstigt ist.<sup>4</sup> Anders also als bei der Reaktion mit H<sup>+</sup> wird bei der Wasseraddition das Proton an den

Kohlenstoff von **1** gebunden. Damit "gewinnt" bei der Dipoladdition offensichtlich der nukleophile Bindungspartner ( $\text{OH}^-$  an P), ein Befund, der mit der LiMe-Addition an **1** übereinstimmt.<sup>1</sup> Am Beispiel **1**→**2**→**3** ist somit gezeigt, daß "1,3-Diphosphphaallene" mit Wasser im gleichen Sinne wie Phosphphaalkene, aber wesentlich langsamer reagieren.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeitsoperationen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. **1**, **4** und **5** wurden gem. Lit. 5 dargestellt. Korrekte Elementaranalysen (C, H) wurden für **2** und **3** erhalten.

*Darstellung von **2** nach Gl. (1):* Feuchtes **1** wird in einem NMR-Rohr für 2 min in ein 210°C heißes Paraffinbad getaucht. Dann wird der Feststoff in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und NMR-spektroskopisch identifiziert.

*Darstellung von **2** nach Gl. (5):* Zu einer Lösung von 3.01 g **5** (5.01 mmol) in 50 ml Pentan pipettiert man bei 25°C 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (5.56 mmol) und 0.76 ml DBU (5.0 mmol). Man läßt 10 min röhren und filtriert vom Hydrochloridniederschlag ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2.8 g (96%) eines hellgelben Feststoffs, der noch geringe Anteile (bis zu 5%) an **4** enthalten kann ( $^{31}\text{P}$ -NMR). Schmp. 148–51°C. Führt man die Reaktion bei tiefer Temperatur (–30°C) durch, so wird statt **2** (2.4.6— $^3\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )P=CH—P( $\text{C}_6\text{H}_5$ )—C(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—4.6— $^3\text{Bu}_2$ )<sup>5</sup> erhalten.

*Darstellung von **3** aus **1**:* 2.82 g **1** (5.0 mmol) in 60 ml Toluol werden mit 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (5.56 mmol) versetzt und 8 h auf 80°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbloser Feststoff 2.85 g (100%), meso-**3** ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

*Darstellung von **3** nach Gl. (2):* Eine Lösung von 2.0 g **2** (3.43 mmol) wird in 50 ml Benzol bzw. Pentan gelöst und mit 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (5.56 mmol) versetzt. In Pentan erfolgt die Reaktion zu **3** bei 25°C langsam ( $t_{1/2} = 10$  h), in Benzol bei 60°C ist die Reaktion nach 2 h beendet ( $^{31}\text{P}$ -NMR). Abziehen des Lösungsmittels liefert einen farblosen Feststoff, 2.1 g (100%), meso-**3**.

*Darstellung von **3** nach Gl. (3):* 1.59 g **4** (2.49 mmol) werden in 20 ml Benzol mit 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (5.56 mmol) 20 h bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der farblose Feststoff aus Ethanol umkristallisiert, 1.32 g (80%), meso-**3** ( $^{31}\text{P}$ -NMR), Schmp. 193–5°C. Die analoge Reaktion in 20 ml Benzol/30 ml Ethanol bei 30°C/1 h liefert ein meso-**3**/rac.-**3**-Gemisch (1:1), das sich in  $\text{CDCl}_3$  (25°C/2d) in meso-**3** umwandelt.

*Darstellung von **3** nach Gl. (4):* 1.2 g **5** (2.0 mmol) werden in 40 ml Benzol/Ethanol (1:1) mit 0.15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (8.33 mmol) 14 d bei 25°C gerührt. Es wird wie oben aufgearbeitet: farbloser Feststoff, 960 mg (80%), meso-**3** ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

## FÜSNOTEN UND LITERATUR

1. H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
2.  $^{31}\text{P}$ -NMR: 2( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\sigma^2\text{-P})$ : 327.6 d;  $\delta(\sigma^4\text{-P})$ : 10.2 d · d (143/491 Hz) **3-meso** ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.3 d (510 Hz); **3-rac.** ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.7 d (524 Hz).
3. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die spektroskopisch getroffene Zuordnung: G. Müller, G. Reber, H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, *Acta Cryst.*, **C42** (1986) 1375.
4. Als möglicher Weg für diese Umlagerung ist z.B. eine Prototropie, aber auch eine reversible cyclisierende C,H-Addition<sup>1</sup> in Betracht zu ziehen.
5. H. H. Karsch, F.-H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3687 (1984).