

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 WASSER

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 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.

Kohlenstoff von **1** gebunden. Damit "gewinnt" bei der Dipoladdition offensichtlich der nukleophile Bindungspartner (OH^- an P), ein Befund, der mit der LiMe-Addition an **1** übereinstimmt.¹ Am Beispiel $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ist somit gezeigt, daß "1,3-Diphosphaallene" mit Wasser im gleichen Sinne wie Phosphaalkene, 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 C_6D_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 H_2O (5.56 mmol) und 0.76 ml DBU (5.0 mmol). Man läßt 10 min rühren 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}P -NMR). Schmp. 148–51°C. Führt man die Reaktion bei tiefer Temperatur (–30°C) durch, so wird statt **2** (2.4.6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) $\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2-4.6-^t\text{Bu}_2)^5$ erhalten.

Darstellung von 3 aus 1: 2.82 g **1** (5.0 mmol) in 60 ml Toluol werden mit 0.1 ml H_2O (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}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 H_2O (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}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 H_2O (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}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 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 H_2O (8.33 mmol) 14 d bei 25°C gerührt. Es wird wie oben aufgearbeitet: farbloser Feststoff, 960 mg (80%), meso-**3** (^{31}P -NMR).

FUßNOTEN UND LITERATUR

1. H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
2. ^{31}P -NMR: **2**(C_6D_6): $\delta(\sigma^2\text{-P})$: 327.6 d; $\delta(\sigma^4\text{-P})$: 10.2 d · d (143/491 Hz) **3-meso** (CDCl_3): 4.3 d (510 Hz); **3-rac.** (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-Addition¹ in Betracht zu ziehen.
5. H. H. Karsch, F.-H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3687 (1984).