

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>

### <sup>31</sup>P-NMR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS VON SUPERMESITYL-SUBSTITUIERTEM TRIPHOSPHAALLYLLITHIUM UND 2-ARSA-1,3-DIPHOSPHAALLYLLITHIUM

Peter Jutzi<sup>a</sup>; Udo Meyer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Bielefeld, Bundesrepublik, Deutschland

**To cite this Article** Jutzi, Peter and Meyer, Udo(1988) '<sup>31</sup>P-NMR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS VON SUPERMESITYL-SUBSTITUIERTEM TRIPHOSPHAALLYLLITHIUM UND 2-ARSA-1,3-DIPHOSPHAALLYLLITHIUM', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 40: 3, 275 — 277

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808072926

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072926>

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.

## SHORT COMMUNICATION

### **<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Nachweis von Supermesityl-substituiertem Triphosphaallyllithium und 2-Arsa-1,3-diphosphaallyllithium**

PETER JUTZI\* und UDO MEYER

*Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, D-4800 Bielefeld,  
Bundesrepublik Deutschland*

*(Eingegangen am 18.7.88)*

The compounds 1.3-bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)triphosphaallyllithium (**5**) and 1.3-bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-2-arsa-1,3-diphosphaallyllithium (**7**) are prepared by deprotonation of a phosphino-substituted diphosphene and arsaphosphene, resp. The presence of trans/trans and cis/trans isomers has been proven by <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy.

Die Verbindungen 1.3-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)triphosphaallyllithium (**5**) und 1.3-Bis-(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-2-arsa-1,3-diphosphaallyllithium (**7**) werden durch Deprotonierung eines phosphino-substituierten Diphosphens bzw. Arsaphosphens dargestellt. Das Vorliegen von trans/trans und cis/trans-Isomeren wird durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

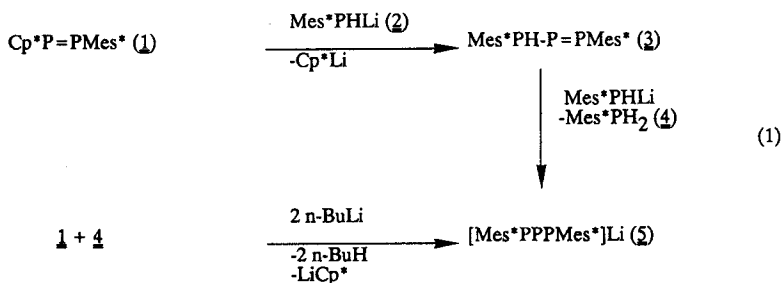
**Key words:** Triphosphaallyl-lithium; 2-Arsa-1,3-diphosphaallyllithium; Pentamethylcyclopentadienyldiphosphene; Pentamethylcyclopentadienylarsaphosphene.

## EINLEITUNG

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß im Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-diphosphen beide Pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*) liganden nukleophil substituiert werden können.<sup>1</sup> Wir haben nun auch im gemischt substituierten Diphosphen Cp\*P = PMes\* (**1**)<sup>2</sup> und im Arsaphosphen Cp\*As = PMes\* (**6**)<sup>2</sup> den Cp\*-Liganden als Abgangsgruppe genutzt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Lithium-supermesitylphosphid (**2**)<sup>3</sup> in Tetrahydrofuran bei –78°C erhält man nach Abtrennung von Pentamethylcyclopentadienyllithium eine tiefrotviolette, äußerst luftempfindliche Lösung, in welcher neben dem Supermesitylphosphan (**3**) nur noch das Lithium-phosphid **5** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Nach der in Gleichung (1) beschriebenen Reaktionsfolge wirkt das Phosphid **2** sowohl als Nukleophil als auch als Base. Die Lithiumverbindung **5** bildet sich auch, wenn man eine 1:1-Mischung von **1** und Supermesitylphosphan **4** in Tetrahydrofuran bei –78°C mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium umsetzt (Gleichung (1)).



$\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl

$\text{Mes}^*$  = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl (Supermesityl)

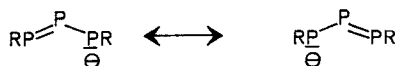
$\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl

$\text{Mes}^*$  = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl (Supermesityl)

Aus der Lage der Resonanzsignale und den Multiplizitäten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum geht hervor, daß in **5** die Struktur eines Triphosphaallylsystems vorliegt, welches in Form der Isomeren **5a** und **5b** (siehe Abbildung) auftritt (**5a/5b** = 43/57).

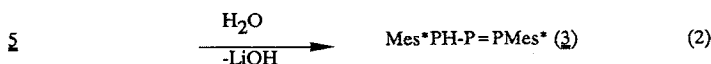


Für das symmetrische trans/trans-Isomer **5a** beobachtet man ein Triplett bei 548 ppm und ein Dublett bei 208 ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 524 \text{ Hz}$ ). Das Spektrum des cis/trans-Isomeren **5b** besteht aus einem Doppeldublett bei 453 ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 575, 590 \text{ Hz}$ ) sowie zwei weiteren Doppeldubletts bei 225 ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 590 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 94 \text{ Hz}$ ) und bei 134 ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 575 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 94 \text{ Hz}$ ). Die Signale für die mittleren P-Atome beider Isomere liegen im Diphosphen-Bereich, die der endständigen P-Atome in der Mitte zwischen Diphosphen- und Phosphidbereich. Eine einfache Erklärung dieses Befundes liefert die Betrachtung der Resonanzstrukturen: Während die mittleren P-Atome stets  $\pi$ -gebunden vorliegen, kommt den endständigen P-Atomen diese Bindungssituation nur zur Hälfte zu, zu gleichem Anteil liegen sie phosphidisch vor:

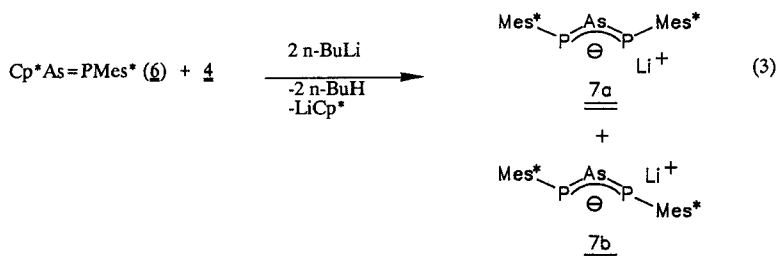


Neben den hier diskutierten  $\pi$ -Allylanion-artigen Struktur ist zur Erklärung der bisher vorliegenden NMR-Daten auch eine  $\sigma$ -Allyl-Struktur mit endständig gebundenen und schnell Platz-tauschenden Lithiumatomen denkbar. Eine cyclische  $\text{R}_2\text{P}_3$ -Struktur kann ausgeschlossen werden.

Bei der Hydrolyse der Lithiumverbindung **5** entsteht nahezu quantitativ das



phosphinosubstituierte Diphosphen  $\mathbf{3}^5$  (Gleichung (2)), welches bei der Synthese von  $\mathbf{5}$  als Intermediat auftreten muß. Bei zu Gleichung (1) analoger Umsetzung des Arsaphosphens  $\mathbf{6}^2$  erhält man eine tiefblaue, äußerst luftempfindliche Lösung, die nach dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das 2-Arsa-1,3-diphosphaallyllithium  $\mathbf{7}$  enthält (Gleichung (3)). Das Signal bei 252 ppm wird der symmetrischen Form  $\mathbf{7a}$  zugeordnet, die beiden Dubletts bei 284 und 194 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 116 \text{ Hz}$ ) werden dem cis/trans-Isomer  $\mathbf{7b}$  zugeschrieben [ $\mathbf{7a}/\mathbf{7b} = 2:1$ ]. Versuche zur Isolierung von  $\mathbf{5}$  und  $\mathbf{7}$  in Form von Kronenether-Komplexen sind in Arbeit.



#### Experimentelles:

**Synthese von  $\mathbf{5}$ :** Zu 500 mg [1.13 mmol]  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PCp}^*$  und 220 mg [1.13 mmol]  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  in 20 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  2 Äquivalente einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung getropft. Die tiefrotviolette Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag an  $\text{LiCp}^*$  wird abfiltriert; die Lösung wird eingedunstet und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. **Synthese von  $\mathbf{7}$ :** Analog zu Synthese von  $\mathbf{5}$ ; 438 mg [0.90 mmol]  $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PMes}^*$ , 250 mg [0.90 mmol]  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  in 20 ml THF.

#### Dank:

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium (U.M.) und für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und M. Dartmann, *Angew. Chem.* **98**, 894 (1986).
2. P. Jutzi und U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326**, C6 (1987).
3. Verbindung  $\mathbf{2}$  wird aus  $\mathbf{4}^*$  und n-BuLi hergestellt.
4. A. H. Cowley, I. E. Kilduff, I. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, I. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **23**, 2582 (1984).
5.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\mathbf{3}$ :  $-61 \text{ ppm}$  (m,  $^1J_{\text{PP}} = 221 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{PH}} = 199 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 194 \text{ Hz}$ ,  $\text{PHMes}^*$ );  $500 \text{ ppm}$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 571$ ;  $222 \text{ Hz}$ , P2);  $552 \text{ ppm}$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 571 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 194$ ,  $\text{PMes}^*$ ).