

# **(*t*BuP)<sub>4</sub>CO, das erste cyclische Phosphaharnstoff-Derivat – Darstellung und Reaktionsabläufe im System *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan/Phosgen<sup>1)</sup>**

**Rolf Appel \* und Wilfried Paulen**

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 2. April 1982

Die Reaktion von *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Phosgen verläuft unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan und CO über verschiedene nachweisbare Zwischenstufen mit Phosphaalken-Struktur. Dabei bildet sich 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetraphospholan-5-on (7), das erste cyclische Phosphaharnstoff-Derivat.

**(*t*BuP)<sub>4</sub>CO, the First Cyclic Phospha-Urea Derivative – Synthesis and Reaction-Pathways in the System *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphane/Phosgene<sup>1)</sup>**

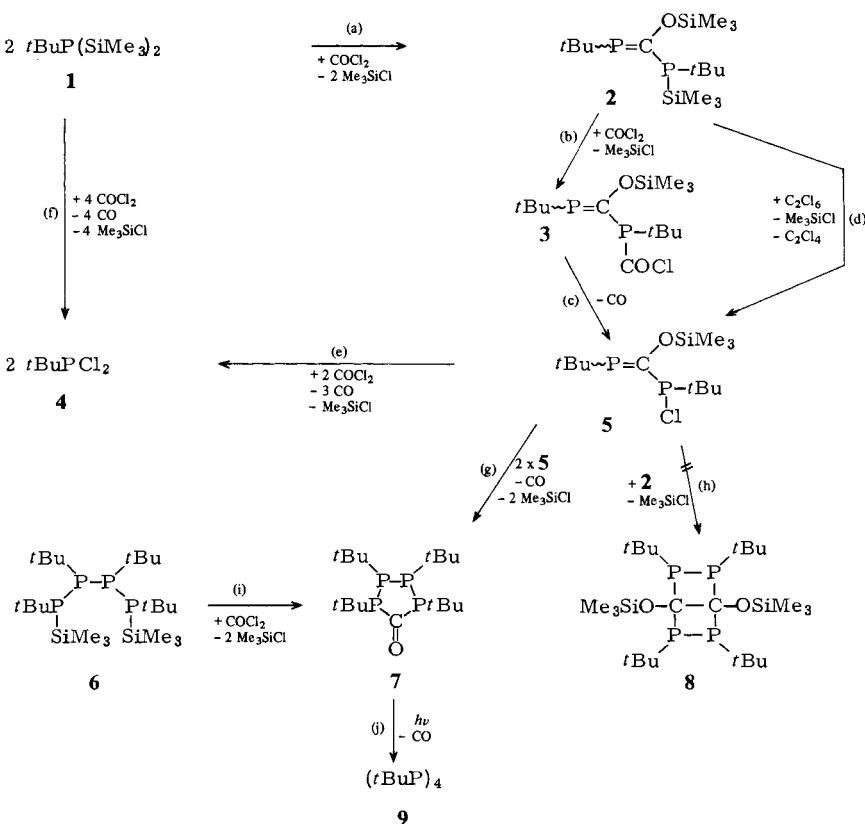
The reaction of *tert*-butylbis(trimethylsilyl)phosphane with phosgene leads to elimination of trimethylchlorosilane and CO via several detectable intermediates with phospha-alkene structure and formation of the first cyclic phospha-urea derivative, 1,2,3,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetraphospholan-5-one (7).

Versuche zur Darstellung von phospha-analogen Harnstoffen wurden mehrfach beschrieben<sup>2–4)</sup>, sie führten bisher nur im Falle des wenig beständigen Kohlensäurebis(diphenylphosphids) zum Erfolg<sup>5)</sup>. In Weiterführung unserer Untersuchungen über das System Organyl bis(trimethylsilyl)phosphan/Phosgen ist uns jetzt die Synthese des ersten stabilen cyclischen Phosphaharnstoff-Derivates gelungen. Nach Aufklärung der bei der Phosgenierung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan ablaufenden Vorgänge<sup>6)</sup> erhofften wir uns vom Ersatz des Phenylrestes gegen die sperrige *tert*-Butylgruppe den Nachweis weiterer noch fehlender reaktiver Zwischenstufen.

Zunächst reagiert *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan (1) mit Phosgen im Molverhältnis 2:1 zum (Phosphinomethylen)phosphan 2 [Gl.(a)]. Durch die Summe der NMR-Befunde sowie eine korrekte Elementaranalyse und die kryoskopische Molmasenbestimmung wird 2 eindeutig charakterisiert<sup>7)</sup>.

Wie die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei der weiteren Phosgenierung zeigte, findet beim vorsichtigen Vermischen von 2 mit Phosgen im Molverhältnis 1:1 bei –90°C in Toluol noch keine merkliche Umsetzung statt. Erst bei etwa –40°C tritt eine Reaktion ein, wobei intermediär das Chlorkohlensäuremonophosphid 3<sup>7)</sup> entsteht [Gl.(b)], welches jedoch rasch unter CO-Entwicklung zu *tert*-Butyl[*tert*-butylchlorphosphino](trimethylsiloxy)methylen]phosphan (5)<sup>7)</sup> weiterreagiert [Gl.(c)]. Die Identifizierung von 3 in Lösung erfolgte <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch aufgrund

der für eine ( $P = C - P$ )-Sequenz charakteristischen Werte des AX-Spektrums und der quantitativen CO-Eliminierung aus 3 zu 5.



Verbindung 5 wurde durch umfassende NMR-Analyse charakterisiert, die Struktur zusätzlich durch eine unabhängige Synthese aus 2 und Hexachlorethan gestützt [Gl.(d)]. Eine Isolierung scheiterte bisher an der raschen Zersetzung bei der Aufarbeitung.

Die weitere Umsetzung von 5 mit Phosgen führt schließlich zu *tert*-Butyldichlorphosphoran (4), dem stabilen Endprodukt [Gl.(e)], das auch auf direktem Wege aus 1 und Phosgen im Molverhältnis 1:2 erhalten wird [Gl.(f)].

Mit den beiden Phospha-alkenen 3 und 5 wurden somit erstmals zwei neue reaktive Zwischenstufen im System Organylbis(trimethylsilyl)phosphoran/Phosgen nachgewiesen. Anders als im Falle des Phenylderivates<sup>8)</sup> konnte eine intermolekulare Halosilan-kondensation zwischen 5 und noch vorhandenem Edukt 2 zu einem Tetraphosphabicyclohexan-Derivat 8 [Gl.(h)] unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden.

Besondere Beachtung verdient die Zersetzung des chlorphosphino-substituierten Phospha-alkens 5. Während es in unpolaren Lösungsmitteln einige Zeit bei Raumtem-

peratur haltbar ist, setzt in polarem Medium relativ rasch CO-Entwicklung unter Bildung des Phospholanons **7** ein [Gl.(g)]. Die charakteristischen NMR-Daten sowie das IR-Spektrum bestätigen die Konstitution eines Fünfrings mit Diphosphaharnstoff-Teilstruktur. Massenspektrum und korrekte Elementaranalyse stehen hiermit im Einklang. Als zusätzlicher Strukturbeweis kann die in untergeordnetem Maße ablaufende Bildung von **7** aus dem offenkettigen 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphoran (**6**) durch Ringschluß mit Phosgen angeführt werden [Gl.(i)]. Völlig überraschend ist die außergewöhnliche thermische Belastbarkeit des Kohlensäurediphosphids **7**. Selbst bei längerem Erhitzen auf 180°C in trockenem Diethylenglycol-diethylether unter Lichtausschluß konnte keine wesentliche Zersetzung unter CO-Abspaltung nachgewiesen werden. Dagegen tritt in benzolischer Lösung im direkten Sonnenlicht bei Raumtemperatur schon nach kurzer Zeit CO-Entwicklung ein, wobei das Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphoran (**9**) entsteht [Gl.(j)].

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argon-Schutzatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

NMR: Varian CFT 20, Varian FT 80A, Varian EM 390, Varian EM 360, Bruker WH 90. – MS: Gerät Typ 9000S der Fa. LKB Produkter, Bromma/Schweden. – IR: Perkin-Elmer Typ 457. – Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. *F. Pascher*, Bonn.

Ausgangsmaterialien: *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphoran (**1**) wurde nach Lit.<sup>9)</sup> erhalten. Die verwendeten Phosgenlösungen wurden durch Einkondensieren von Phosgen in Toluol selbst hergestellt (Gehalt an Phosgen 18–20 Gew.-%).

*tert*-Butyl{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphino]trimethylsiloxy)methylen}phosphoran (**2**): Zu 40.7 g (173.6 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphoran (**1**) in 500 ml *n*-Pentan werden bei –90°C (Badtemp.) unter Rühren innerhalb von 5 h langsam 8.57 g (86.7 mmol) Phosgen in Form einer ca. 20proz. Toluollösung getropft. Nach Aufwärmern und Abziehen des Lösungsmittels wird das orange bis rote Öl an der Hg-Dampfstrahlpumpe von letzten flüchtigen Bestandteilen befreit. Ausb. 29.6 g (97.5%). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (*n*-Pentan/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 85:15): δ = –11.6 (d, <sup>2</sup>J(PCP) = 9.9 Hz; P – C), 231.6 (d, <sup>2</sup>J(PCP) = 9.9 Hz; P = C). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.9 (dd, <sup>2</sup>J(PSiC) = 13.6, <sup>4</sup>J(PCPSiC) = 5.9 Hz; PSiC), 2.5 (dd, <sup>4</sup>J(PCOSiC) = 0.5, <sup>4</sup>J(PCOSiC) = 6 Hz; OSiC), 29.2 (d, <sup>2</sup>J(PCC) = 11 Hz; PCC), 31.4 (dd, <sup>2</sup>J(PCC) = 12.5, <sup>4</sup>J(PCPCC) = 3.7 Hz; PCC), 31.8 (dd, <sup>2</sup>J(PC) = 16.8, <sup>3</sup>J(PCPC) = 8 Hz; PC), 35.4 (dd, <sup>2</sup>J(PC) = 41, <sup>3</sup>J(PCPC) = 1.5 Hz; PC), 200.2 (dd, <sup>2</sup>J(PC) = 84.2, <sup>3</sup>J(PC) = 36.6 Hz; PCP). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol): δ = –2.2 (dd, <sup>2</sup>J(PSi) = 24.8, <sup>3</sup>J(PCPSi) = 11 Hz; PSi), 18.2 (d, <sup>3</sup>J(PCOSi) = 3.2 Hz; OSi). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.37 (d, <sup>5</sup>J(PCOSiCH) = 0.9 Hz; 9H, OSiCH), 0.43 (dd, <sup>3</sup>J(PSiCH) = 4.2, <sup>5</sup>J(PCPSiCH) = 0.6 Hz; 9H, PSiCH), 1.32 (d, <sup>3</sup>J(PCCH) = 13 Hz; 9H, C – P – *t*Bu), 1.33 (d, <sup>3</sup>J(PCCH) = 9.7 Hz; 9H, C = P – *t*Bu).

C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (350.6) Ber. C 51.39 H 10.35 P 17.67 Si 16.02

Gef. C 50.82 H 10.19 P 17.50 Si 16.20

Molmasse 339 (kryoskop. in Benzol)

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung: Die Lösung von 0.71 g (2.0 mmol) **2** in 1.2 ml [D<sub>8</sub>]Toluol wird bei –100°C vorsichtig mit 0.20 g (2.0 mmol) Phosgen (20proz. Toluollösung)

vermischt. Beginnend bei  $-90^{\circ}\text{C}$  wurde diese Probe in  $10^{\circ}$ -Schritten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Verbindung **3** entsteht dabei als kurzlebiges Zwischenprodukt. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}, -40^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 60.8$  (d,  $^2J(\text{PCP}) = 11.4$  Hz; P – C), 255.4 (d,  $^2J(\text{PCP}) = 11.4$  Hz; P = C). Das entweichende Gas wurde mit einem Dräger-Prüfröhrchen qualitativ als CO identifiziert. Bei Raumtemp. enthält die Lösung Verbindung **5** in etwa 80proz. Ausbeute. Die restlichen 20% sind zum Teil Hydrolyseprodukte von **2** und ein bisher nicht identifiziertes Produkt, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei 156.8 ppm erscheint. – **5**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol/Pentan/ $\text{C}_6\text{D}_6$  20:65:15):  $\delta = 106.3$  (d,  $^2J(\text{PCP}) = 380.5$  Hz; P – C), 250 (d,  $^2J(\text{PCP}) = 380.5$  Hz; P = C). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 21.5$  (d,  $^3J(\text{PCOSi}) = 3.5$  Hz; OSi). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 1.4$  (s; SiC), 27.1 (d,  $^2J(\text{PCC}) = 16.1$  Hz; PCC), 28.6 (d,  $^2J(\text{PCC}) = 10.9$  Hz; PCC), 34.1 – 38.3 (m; PC), 202.1 (dd,  $J(\text{PC}) = 70.6$ ,  $J(\text{PC}) = 74.6$  Hz; PCP).

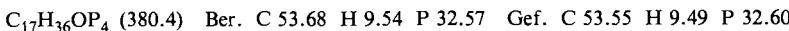
*Darstellung von **5** mit Hexachlorethan [Gl.(d)]:* Zu 1.75 g (5.0 mmol) **2** in 6 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung langsam eine Toluollösung von 1.18 g (5.0 mmol) Hexachlorethan. Anschließend wird noch 15 min bei Raumtemp. nachgerührt. Die Lösung enthält **5** in über 90% der theoretisch möglichen Menge ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt).

*Darstellung von **4** aus **5** mit Phosgen [Gl.(e)]:* Zu obiger Lösung tropft man unter Eiskühlung 1.1 g (10 mmol + 10% Überschuss) Phosgen in Form einer 20proz. Toluollösung (CO-Entwicklung, Überdruckventil). Danach wird bei Raumtemp. noch 10 h gerührt. Das in Lösung nahezu quantitativ gebildete *tert*-*Butyldichlorphosphoran* (**4**) wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>10)</sup> identifiziert.

*Darstellung von **4** aus **1** mit Phosgen [Gl.(f)]:* Zu 1.88 g (8.0 mmol) **1** in 6 ml Toluol werden unter Eiskühlung 1.74 g (16 mmol + 10% Überschuss) Phosgen in Form einer 20proz. Toluollösung getropft (CO-Entwicklung, Überdruckventil). Anschließend röhrt man 10 h bei Raumtemp. nach. **4** entsteht nahezu quantitativ. Identifizierung wie oben.

*1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetraphospholan-5-on* (**7**): 2.91 g (29.4 mmol) Phosgen als 20proz. Toluollösung werden im engen Temperaturintervall von  $-30$  bis  $-25^{\circ}\text{C}$  (Badtemp.) langsam während 2.5 h in eine Lösung von 10.32 g (29.4 mmol) **2** in 40 ml *n*-Pentan getropft. Bei  $-20$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$  röhrt man 1 h nach und läßt mit dem Kältebad langsam auf Raumtemp. erwärmen (CO-Entwicklung, Überdruckventil). Zu dieser Lösung gibt man 5 g frisch über Natrium destilliertes Triethylamin (erneute CO-Entwicklung). Ab jetzt werden alle Operationen möglichst unter Lichtausschluß durchgeführt. Es wird 48 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  gerührt ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle), ausgefallenes Hydrochlorid abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und die Lösung bis zur Trockne eingeeengt. Die Lösung des roten zähen Rückstands in 50 ml *n*-Pentan wird über Nacht stehengelassen und über eine feinporige Umkehrfritte abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei  $60^{\circ}\text{C}$  an der Ölspalte behandelt. Man nimmt in sehr wenig *n*-Pentan auf und läßt zunächst im Kühlschrank, anschließend im Gefrierfach ( $-32^{\circ}\text{C}$ ) auskristallisieren. Umkristallisieren des Niederschlags aus Acetonitril/Toluol (2:3) und Nachfällung im Gefrierfach ( $-32^{\circ}\text{C}$ ) ergeben nach Abfiltrieren, einmaligem Waschen mit wenig kaltem Acetonitril und Trocknen an der Ölspalte zitronengelbe Kristalle. Ausb. 1.3 – 2.2 g (23 – 39%, bez. auf **2**, Reinheit größer als 95%;  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt), Schmp. 117 – 119 °C. Weiteres Umkristallisieren aus *n*-Pentan ergibt unter Ausbeuteverlust reines Produkt. **7** ist gut löslich in Toluol und Benzol, etwas schlechter in *n*-Pentan und wenig löslich in Acetonitril. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$  85:15):  $\delta = -45.3$  (PP), 67.9 (PCP); AA'XX'-System mit  $J_A = \pm 250.3$ ,  $J_X = \pm 45.6$ ,  $J = \pm 300.9$ ,  $J' = \pm 7.1$  Hz. –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.1$  (s; PCC), 30.2 (s; PCC), 30.4 (s; PC), 36.3 (s; PC), 245.9 (s; CO). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , nur Signal der CO-Gruppe ausgewertet):  $\delta = 245.9$  (tt,  $J(\text{PC}) = 74.6$ ,  $J(\text{PPC}) = 4.8$  Hz; CO). –  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$

1.28 (s; 18 H, CCH<sub>3</sub>), 1.29 (s; 18 H, CCH<sub>3</sub>). – IR (KBr): 1578 cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS (70 eV/60°C): m/e = 380 (24%, M<sup>+</sup>).



*Darstellung von 7 aus 6 mit Phosgen [Gl.(i)]:* 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-*tert*-butyltetraphosphid wurde nach Literaturangabe<sup>11)</sup> zusammen mit den bei der Darstellung ebenfalls anfallenden Verbindungen bei -78°C mit Trimethylchlorsilan im Überschuß versetzt. Nach Aufwärmen, Austausch des Lösungsmittels gegen n-Pentan und erneutem Abkühlen wurde zu der erhaltenen Suspension unter Röhren eine 20proz. Toluol-Phosgen-Lösung getropft. Nach Aufwärmen enthielt die Lösung in untergeordnetem Maße 7 im Gemisch mit anderen Verbindungen (Überprüfung erfolgte durch Zugabe einer authentischen Probe). 7 wurde nicht isoliert.

*Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphoran (9) aus 7 [Gl.(j)]:* Verbindung 7 wird in Benzol gelöst und im NMR-Röhrchen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Nach kurzer Zeit setzt Gasentwicklung ein, und die vorher intensiv gelbe Lösung hellt auf. Das sich entwickelnde Gas wurde mit einem Drägerröhrchen als CO identifiziert. In der völlig klaren Lösung wurde anschließend <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch 9 durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>12)</sup> nachgewiesen.

- 1) 30. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 29. Mitteil.: R. Appel und W. Paulen, Angew. Chem. **93**, 902 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 869 (1981); zugleich 15. Mitteil. über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen.
- 2) Farbwurke Hoechst, D. R. P. 89 599 [Friedl. **1899**, IV, 1332].
- 3) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- 4) K. Issleib und O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 241 (1966).
- 5) H. J. Becher und E. Langer, Angew. Chem. **85**, 910 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 842 (1973).
- 6) R. Appel und V. Barth, Angew. Chem. **91**, 497 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 469 (1979).
- 7) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981); R. Appel, V. Barth, H. Kunze, B. Laubach, W. Paulen und F. Knoll in Phosphorus Chemistry, Proceedings of the 1981 International Conference (L. D. Quinn und J. G. Verkade), ACS Symposium Series 171, S. 395, American Chemical Society, Washington, D. C. 1981.
- 8) R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner und J. v. Seyerl, Angew. Chem. **91**, 935 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 872 (1979).
- 9) G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 42 (1978).
- 10) W. Voskuil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).
- 11) M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski und U. Özer, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 169 (1978).
- 12) K. Issleib und M. Hoffmann, Chem. Ber. **99**, 1320 (1966).

[95/82]