

Preliminary communication

**ZUR SYNTHESE EINES PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL-
UND SUPERMESITYL-SUBSTITUIERTEN DIPHOSPHENS
UND PHOSPHAARSENS**

P. JUTZI* und U. MEYER

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Februar 1987)

Summary

Two synthetic routes to monopentamethylcyclopentadienyl-substituted diphosphene $C_5Me_5P=P(2,4,6-t-Bu_3C_6H_2)$ and phospharsene $C_5Me_5As=P(2,4,6-t-Bu_3C_6H_2)$ are described. The spectroscopic data of the compounds are presented.

Vor kurzem konnten wir zeigen, dass durch den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden die Phosphor–Phosphor-Doppelbindung in einem Diphosphen hinreichend kinetisch stabilisiert wird [1]. Des weiteren wird durch diesen Liganden eine Funktionalisierung des Moleküls erreicht, da nukleophile Substitutionsreaktionen unter Erhalt der (P–P) π -Bindung möglich sind. Auf diesem Wege konnten erstmals mono-pentamethylcyclopentadienylsubstituierte und dadurch mono-funktionalisierte Diphosphene dargestellt werden. Im Rahmen unserer Untersuchungen von mono-pentamethylcyclopentadienylsubstituierten Doppelbindungssystemen des Phosphors und Arsens berichten wir hier über zwei neuartige Zugänge zu einfach pentamethylcyclopentadienylsubstituiertem Diphosphen und Phosphaarsen.

Durch Umsetzung von Lithium(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphid [2] $ArPHLi$ mit Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan bzw.-arsan [3] in THF bei $-78^\circ C$ gelangt man in fast quantitativer Ausbeute zu dem entsprechend substituierten Chlordiphosphan bzw. Chlorarsinophosphan **3** bzw. **4**. Die Verbindungen sind eindeutig durch ihre ^{31}P -NMR-Parameter charakterisiert; sie liegen als Diastereomerengemische vor [4]. Durch Umsetzung mit Basen (Triethylamin, **2** d; DBU*, 5 min) gelingt Chlorwasserstoffabspaltung unter Ausbildung des *P*-(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)-*P'*-(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphens (**1**) bzw. *P*-(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)-*As*-(pentamethylcyclopentadienyl)phosphaarsens (**2**).

1 und **2** sind auch in einer einstufigen Synthese zugänglich. Umsetzung von Lithium(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)(trimethylsilyl)phosphid $ArP(SiMe_3)Li$ [5] mit

* DBU = 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-undecen-7.

P-(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)-*P'*-(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen (1): orangegelbe Kristalle; 1.94 g (54%); Smp. 110 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 76.30; H, 10.02; Mol-masse 442 (EI-MS); C₂₈H₄₄P₂ (442.60) ber.: C, 75.98; H, 10.02%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 1.31 (s, 9H, *p*-CMe₃); 1.59 (s, 18H, *o*-CMe₃); 1.83 (s, 15H, C₅Me₅); 7.57 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. ¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃): δ 12.2 (C₅Me₅); 31.4 (CMe₃); 34.3 (CMe₃); 34.8 (CMe₃); 38.5 (CMe₃); 121.9 (CH_{arom}); 124.0 (C₅Me₅); 135.5 (dd, ¹J(PC) 32.2 Hz, ²J(PC) 16.3 Hz); 149.0 (C_{arom}); 153.5 (C_{arom}). ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆): δ 491.1; 484.6 ppm (AB-System, ¹J(PP) 584 Hz).

P-(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)-*As*-(pentamethylcyclopentadienyl)phosphaarsen (2): orangefarbene Kristalle; 2.25 g (57%); Smp. 115 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.42; H, 9.11; Mol-masse 486 (EI-MS), C₂₈H₄₄AsP (486.55) ber.: C, 69.12; H, 9.12%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 1.32 (s, 9H, *p*-CMe₃); 1.54 (s, 18H, *o*-CMe₃); 1.90 (s, 15H, C₅Me₅); 7.55 (s, 2H, CH_{arom}) ppm. ¹³C-NMR (75.4 MHz, C₆D₆): δ 12.3 (C₅Me₅); 31.5 (CMe₃); 34.6 (CMe₃); 34.8 (CMe₃); 38.8 (CMe₃); 121.9 (CH_{arom}); 123.9 (C₅Me₅); 136.6 (d, ¹J(PC) 67.1 Hz); 149.3 (C_{arom}); 153.4 (C_{arom}) ppm. ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆): δ 536.8 (s) ppm.

Dank. Wir danken dem Fond der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- 1 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 894.
- 2 M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 689.
- 3 P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C8.
- 4 ³¹P-NMR (121 MHz, THF): 3: δ 172.4 (d, ¹J(PP) 299 Hz); 167.4 (d, ¹J(PP) 197 Hz); -43.0 (dd, ¹J(PP) 299 Hz, ¹J(PH) 220 Hz); -70.7 ("t", ¹J(PP) 197 Hz, ¹J(PH) 198 Hz) ppm. 4: δ -41.2 (d, ¹J(PH) 214 Hz); -68.2 (d, ¹J(PH) 200 Hz).
- 5 V.D. Romanenko, A.V. Ruban, S.V. Iksanova, L.K. Polyachenko, L.N. Markovski, *Phosphorus and Sulfur*, 22 (1985) 365.
- 6 L.N. Markovski, V.D. Romanenko, E.O. Klebanskii, S.V. Iksanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 55 (1985) 1867.
- 7 V.D. Romanenko, E.O. Klebanskii, L.N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.*, 55 (1985) 2141.
- 8 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, S.K. Mehrotra, N.C. Norman, M. Pakulski, B.R. Whittlesey, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2582.
- 9 J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3625.