

EINE NEUE SYNTHESE VON 1,2-DIPHOSPHACYCLOBUTENEN-(3)

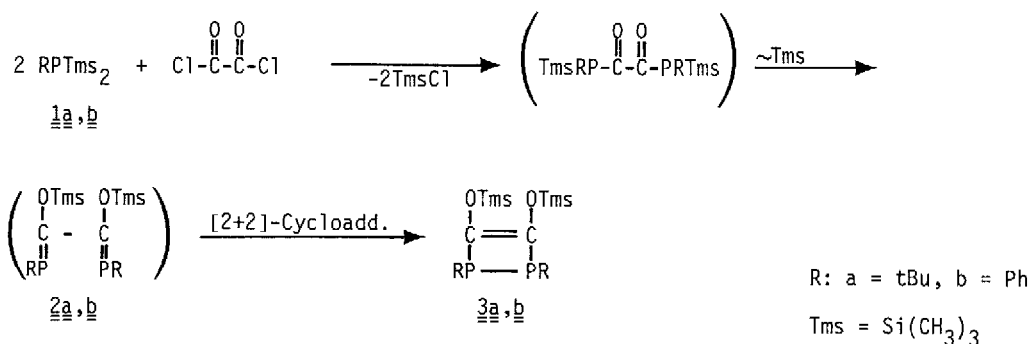
R.Appel* und V.Barth

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, BRD

Summary: Two-fold TmsCl-condensation between PhTms₂ and (OCCl₂)₂ followed by 1,3(P→O)-silyl migration and [2+2]-cycloaddition yields directly the otherwise only difficultly obtainable 1,2-diphospha-cyclobutenes-(3).

1,2-Diphosphacyclobutene-(3) (1,2-Diphosphetene) konnten bisher nur durch Reaktion von Cyclophosphanen mit Acetylderivaten im Gemisch mit anderen Substanzen dargestellt werden^{1,2)}. Auf eine neuartige Synthese dieses Heterocyclus stießen wir jetzt bei unseren Versuchen zur Darstellung von multiplen Methylenphosphanen^{3,4)}.

Durch Umsetzung der Bis(trimethylsilyl)organylphosphane 1a,b mit Oxalylchlorid hofften wir, die 1,4-Diphosphabutadiene 2a,b zu erhalten. Beide Komponenten reagierten in n-Pentan bei einem Molverhältnis 2:1 unter zweifacher Trimethylchlorosilankondensation und Silylgruppenwanderung zu Substanzen, bei denen es sich nach IR- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Befunden aber nicht um die gesuchten Verbindungen 2 sondern um 1,2-Diphosphacyclobutene 3a,b handelt.



Neben den korrekten Elementaranalysen, Molmassebestimmungen (kryoskopisch in Benzol, massenspektrometrisch) und IR-Schwingungsspektren charakterisieren vor allem die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren die neuen Verbindungen als 1,2-Diphosphacyclobutene.

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden die Ringkohlenstoffatome durch die Pseudotriplets bei δ = 135 ppm (A-Teil eines AXX'-Spektrums), die Silylkohlenstoffatome durch die Singulets bei δ = 0.6-1.0 ppm abgebildet. Die Signale für die Phosphorkerne erscheinen als Singulets bei δ = -18.5 ppm

bzw. $\delta = -31.5$ ppm. Die Kohlenstoffatome der Substituenten am Phosphor stellen im ^{13}C -NMR-Spektrum - soweit sie mit dem Phosphor koppeln - ebenfalls den A-Teil eines AXX' -Spektrums dar und erscheinen als Pseudotripletts.

Wenn es auch bisher noch nicht gelang, die als Zwischenstufen angenommenen 1,3-Diphosphabutadiene zu isolieren oder durch Abfangreaktionen nachzuweisen, liegt es aufgrund früherer Beobachtungen an Tetraphosphahexadien-Systemen nahe, daß die Bildung von 3 über eine spontane $[2+2]$ -Cycloaddition von 2 verläuft.

Tabelle 1 Präparative und spektroskopische Daten der 1,2-Diphosphacyclobutene

<u>3</u>	Ausb. [%]	Fp. [$^{\circ}\text{C}$]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]	$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR		IR(C=C) [cm^{-1}]	
				Si-C	P-C=C [ppm] [ppm]		
<u>a</u>	95	44	-18.5 (s)	0.6 (s)	134.7 (pt) [a]	$\underline{\text{J}}(\text{PC}) + \underline{\text{J}}(\text{PCC}) = 18.5$ Hz	1600
<u>b</u>	85	54	-31.5 (s)	1.0 (s)	[b]		1605

[a] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR der tBu-Gruppe: 29.0 ppm (pt, $\underline{\text{J}}(\text{PCC}) + \underline{\text{J}}(\text{PPCC}) = 18.7$ Hz, CH_3),
29.4 ppm (pt, $\underline{\text{J}}(\text{PC}) + \underline{\text{J}}(\text{PPC}) = 25.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

"pt" entspricht dem Pseudo-triplett vom $\text{A}(^{13}\text{C})\text{XX}'(^{31}\text{P})$ -Typ

[b] Die ^{13}C -NMR-Signale der Phenyl-Reste und Cyclobuten-Kohlenstoffatome konnten nicht sicher zugeordnet werden.

Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zeigen, daß Analoge des Oxalylchlorid ähnlich reagieren.

References and Notes :

*23. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogenverbindungen; 22. Mitteil.: R.Appel, *Angew. Chem.*, im Druck.

1) W.Mahler, *J.Am.Chem.Soc.* **86**, 2306 (1964).

2) A.Ecker, U.Schmidt, *Chem.Ber.* **106**, 1453 (1973).

3) R.Appel, V.Barth, *Angew.Chem.* **91**, 497 (1979); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **18**, 469 (1979).

4) R.Appel, V.Barth, F.Knoll, I.Ruppert, *Angew.Chem.* **91**, 936 (1979); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **18**, 873 (1979).

(Received in Germany 25 February 1980)