

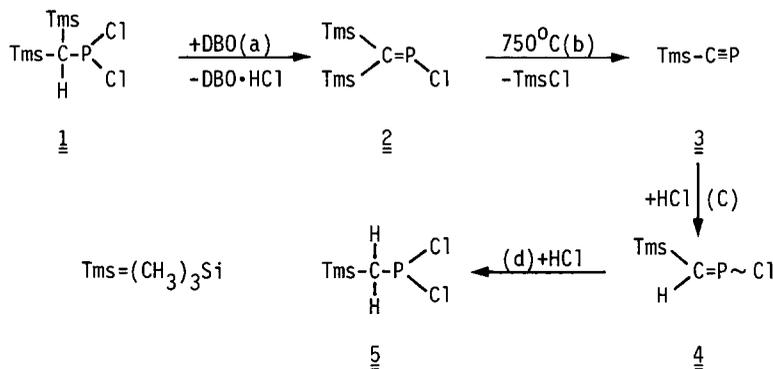
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-C}\equiv\text{P}$, EIN SILYLFUNKTIONELLES PHOSPHA-ALKIN

Rolf Appel* und Axel Westerhaus

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

Summary: Thermal $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -elimination from $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{PCl}$ yields quantitatively the corresponding silylfunctional title compound, which falls in the scale of stability of the up to now known phospho-acetylenes.

Nachweis und Isolierung niederkoordinativer Phosphane mit (PC)-Dreifachbindung sind ein neuer Schwerpunkt des phosphororganischen Forschungsinteresses.¹⁻⁵) Uns gelang kürzlich die Darstellung des Phenyl-phospha-acetylen durch thermische Trimethylchlorsilan-Eliminierung an der $(\text{TmsC}(\text{R})=\text{PCl})$ -Doppelbindung.⁶⁾ In Ausweitung dieser effizienten Pyrolysemethode konnten wir nun das erste kondensierbare Phospha-alkin 3 darstellen.



Dehydrochlorierung von Dichlor[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan (1) mit überschüssigem 1,4-Diaza-[2.2.2.]bicyclooctan (DBO) in Ether führt quantitativ zu 2 (Gl.(a)), das nach Filtration (DBO·HCl) mit einer Ausbeute von 57% destilliert (31°C/0.0001 Torr) werden kann (³¹P{¹H}-NMR: δ=+343 ppm gegen H₃PO₄ ext.). 2 wird - wie beschrieben ⁶⁾ - aus einer bei Raumtemp. gehaltenen Vorlage über einen Ringofen bei 750°C/2·10⁻⁶ Torr pyrolysiert und das Thermolysat auf einen mit flüssigen N₂ gekühlten Finger kondensiert. Bei einem Stoffdurchsatz von

ca. 1g/h verläuft die Halosilan-Eliminierung nach Gl.(b) quantitativ.

Trimethylsilyl-phospha-acetylen 3 besitzt gegenüber seinem Phenylderivat ⁶⁾ eine erhöhte Stabilität und gliedert sich damit zwanglos in die Reihe substituierter Phospha-alkine ⁵⁾ ein. Erst bei -10°C wird langsame Zersetzung beobachtet. Seine Halbwertszeit läßt sich bei Raumtemp. NMR-spekt. auf 50 min ermitteln. Neben der ¹³C-¹H}-Untersuchung mit einem Carbin-Kohlenstoff-dublett (J(PC)=13.9 Hz) bei 201.4 ppm bestätigt das erwartete Singulett im ³¹P-Spektrum (δ =+96 ppm) die vorgeschlagene Struktur. Damit scheint sich die für α -C-silylierte Phosphane charakteristische Tieffeldverschiebung des Phosphors auch in den niederkoordinativen Phosphorverbindungen fortzusetzen.

Die primäre These, daß es sich bei 3 um ein silatautomerer Tms-P=C, vergleichbar dem Gleichgewicht $\text{Tms-C}\equiv\text{N}\rightleftharpoons\text{C}=\text{N-Tms}$ ⁷⁾ handeln könnte, ließ sich durch stufenweise HCl-Addition an 3 nach Gl.(c) und (d) ausschließen. Ebenso bestätigt das Photoelektronenspektrum ⁸⁾ den Strukturvorschlag 3.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

References:

28. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 27. Mitteilung: R.Appel und I.Gläsel, Z.Naturforsch., im Druck; zugleich 6. Mitteilung über niederkoordin.P-Verbdgn.

- 1) T.E.Gier, J.Chem.Soc. 83, 1769 (1961).
- 2) M.J.Hopkinson, H.W.Kroto u. N.P.C.Simmons, J.Mol.Spectrosc. 77, 270 (1976).
- 3) H.E.Hosseini, H.W.Kroto, J.F.Nixon, S.Brownstein, J.R.Morton u. K.F.Preston, J.Chem.Soc. Chem.Comm., 653 (1979).
- 4) T.A.Cooper, H.W.Kroto, J.F.Nixon u. O.Ohashi, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 333 (1980).
- 5) G.Becker, G.Gresser u. W.Uhl, Z.Naturforsch. 36b, 16 (1981).
- 6) R.Appel u. A.Westerhaus, Angew.Chem. 93, 215 (1981).
- 7) M.R.Booth u. S.G.Frankiss, Chem.Comm. 1968, 1347.
- 8) H.Bock, A.Solouki, G.Becker, R.Appel u.A.Westerhaus, in Vorbereitung.

(Received in Germany 12 March 1981)