

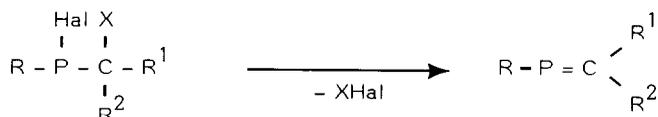
PHOSPHA-ALKENE DURCH THERMISCHE, BASEN- ODER METALL-
INDUZIERTE ELIMINIERUNG

Rolf Appel,^{*} Johannes Peters und Axel Westerhaus

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

Summary: Thermal, base- and metal- induced 1,2-elimination reactions at P-halogen phosphanes of the type $RP(\text{Hal})-C(X)R^1R^2$ were used for the preparation of phospho-alkenes with a new-type pattern of substitution at the (P=C)-double-bond. The different methods are discussed in more detail.

Phosphaalkene können aus Silylphosphanen gewonnen werden, die an Heteroallene wie CS_2 ¹⁾ oder $C(=NR)_2$ ²⁾ addiert oder mit Säurechloriden³⁻⁷⁾ kondensiert werden. Eine wesentlich breiter anwendbare Methode, welche die Synthese vielfältig substituierter Phosphaalkene erlauben sollte, vermuteten wir in der bereits vereinzelt beschriebenen 1,2-Eliminierung an Halogenphosphanen⁸⁾, deren Organylreste in α -Position über leicht abspaltbare Feste verfügen.

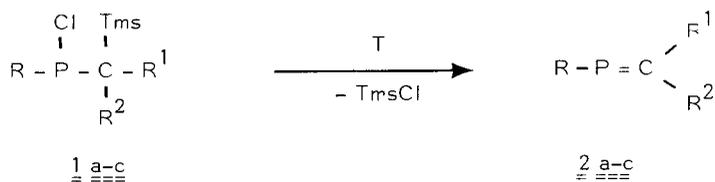


X = $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, H bzw. Hal

Wir haben diese Methodik des schrittweisen Aufbaus der (PC)-Doppel- aus einer (PC)-Einfachbindung zur Darstellung neuartiger Vertreter dieser Verbindungsklasse nach drei verschiedenen Richtungen untersucht und die Ergebnisse verglichen.

1. Thermische Halosilan-Eliminierung

Nachdem die auf einer thermischen Halosilan-Abspaltung beruhende Synthese eines Phosphaalkens zuerst am Phosphoran-Phosphor beobachtet wurde⁹⁾, haben wir dieses Verfahren jetzt auch auf dreibindige Phosphane unterschiedlichen Silylierungsgrades übertragen.



| <u>1</u> , <u>2</u> | R | R ¹ | R ² |
|---------------------|----|----------------|----------------|
| <u>a</u> | Ph | Tms | Tms |
| <u>b</u> | Cl | Tms | Tms |
| <u>c</u> | Cl | H | Tms |

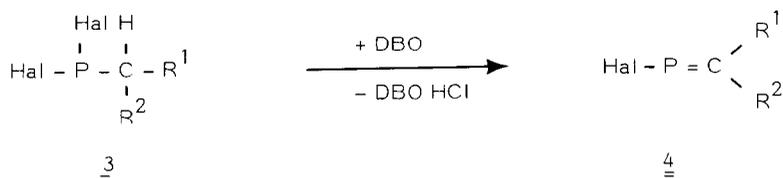
Tms = (CH₃)₃Si

Die konventionelle Thermolyse führte zwar in allen Fällen zur Abspaltung von Chlortrimethylsilan, doch konnte dabei nur das besonders temperaturbeständige Alkyldenphosphan 2a als gelbes Öl in Reinsubstanz gewonnen werden¹⁰⁾. Die Chlorphosphane 1b und 1c polymerisieren unter diesen Bedingungen zu einem hochviskosen Rückstand.

Werden die gleichen Phosphane jedoch einer schonenden Gasphasethermolyse (vorgeheiztes Quarzrohr von 700°C, Hg-Dampfstrahlvakuum¹¹⁻¹²⁾ unterworfen, so läßt sich die intermolekulare Kondensation zugunsten der Eliminierung unterdrücken. Die thermolabilen Phosphaalkene 2b und 2c (verunreinigt mit dem Phospha-alkin P≡C-Tms) lassen sich an einem auf -193°C gekühlten Finger kondensieren und ³¹P {¹H}-NMR-spektroskopisch identifizieren (s. Tab.). Der durch das Verfahren bedingte geringe Stoffdurchsatz steht der Isolierung präparativer Mengen von 2b bzw. 2c allerdings entgegen.

II. Baseninduzierte Eliminierung

Gegenüber dem Thermolyseverfahren erweist sich die Dehydrohalogenierung⁸⁾ in Lösung von deutlich höherer Anwendungsbreite. Die bereits an primären Chlorphosphanen mit α-CH-Acidität erprobte Anwendung von 1,4-Diaza bicyclo(2.2.2.)octan (DBO) als Hilfsbase¹³⁾ läßt sich erfolgreich auf die homologen Brom- und Jod-Derivate übertragen.

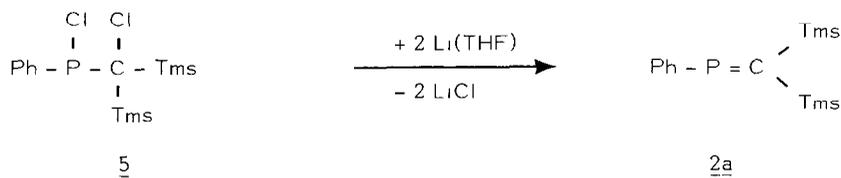


| <u>3</u> , <u>4</u> | Hal | R ¹ | R ² | |
|---------------------|-----|----------------|----------------|--|
| <u>a</u> | Br | Ph | Tms | DBO = N(C ₂ H ₄) ₃ N |
| <u>b</u> | Br | Tms | Tms | |
| <u>c</u> | I | Ph | Tms | |

Werden ca 50 mmol Dihalogenphosphan 3 a-c über Nacht mit vierfachem Überschuß DBO in Diethylether gerührt, so entsteht nach ³¹P {¹H}-NMR-Spektrum quantitativ das korrespondierende Eliminierungsprodukt. Nach Abtrennung des Niederschlags, Eindampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes im Vakuum der Hg-Dampfstrahlpumpe lassen sich die P-Brom-alkene 4 a (Ausb. 57 %, Kp = 104°C, 0.001 Torr) bzw. 4 b (Ausb. 63 %, Kp = 61°C, 0.001 Torr) als tiefgelbe Öle isolieren. Lediglich die Jod-Verbindung 4 c neigt während des Aufarbeitungsprozesses zur Zersetzung.

III. Metallinduzierte Eliminierung

Analog zur klassischen Halogenabspaltung an vicinalen Dihalogenalkanen zur Einführung der olefinischen Doppelbindung führt auch die reduktive Dechlorierung des 1(P-Chlor)-2(C-Chlor)-Abkommings 5 mit elementarem Lithium zum Methylenphosphan 2 a⁹⁾.



Zwar ist eine Verallgemeinerung dieser Synthese durch die Zugänglichkeit der Eliminierungsvorstufe 5 eingeschränkt, doch dürfte die Parallele zur Alken-Chemie von Interesse sein.

Tab. : ³¹P {¹H}- Verschiebungsparameter der dargestellten Methylenphosphane 2 a-c und 4 a-c

| | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <u>2 a</u> : δ = + 332 ppm | <u>4 a</u> : δ = + 278 ppm |
| <u>b</u> : δ = + 343 ppm | <u>b</u> : δ = + 342 ppm |
| <u>c</u> : δ = + 312 ppm | <u>c</u> : δ = + 280 ppm |

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

References :

11. Mitteilung über niederkoordinative Phosphorverbindungen.

10. Mitteilung : R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, Chem. Ber. im Druck

- 1) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, J. Organomet. Chem 192, 33 (1980).
- 2) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 463, 144 (1980).
- 3) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).
- 4) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 66 (1977).
- 5) G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 7 (1981).
- 6) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, J. Organomet. Chem. 160, 47 (1978).
- 7) R. Appel, V. Barth, Angew. Chem. 91, 497 (1979), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 469 (1979)
- 8) Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978).
- 9) R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 475, 18 (1981).
- 10) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 85 (1981).
- 11) R. Appel, A. Westerhaus, Angew. Chem. 93, 215 (1981); Angew. Chem Int. Ed. Engl. 20, 197 (1981).
- 12) R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. 1981, 2159.
- 13) R. Appel, A. Westerhaus, Angew. Chem. 92, 578 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 556 (1980).

(Received in Germany 11 September 1981)