

DAS ERSTE PHOSPHA-KETEN , SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS UND FOLGEREAKTIONEN.

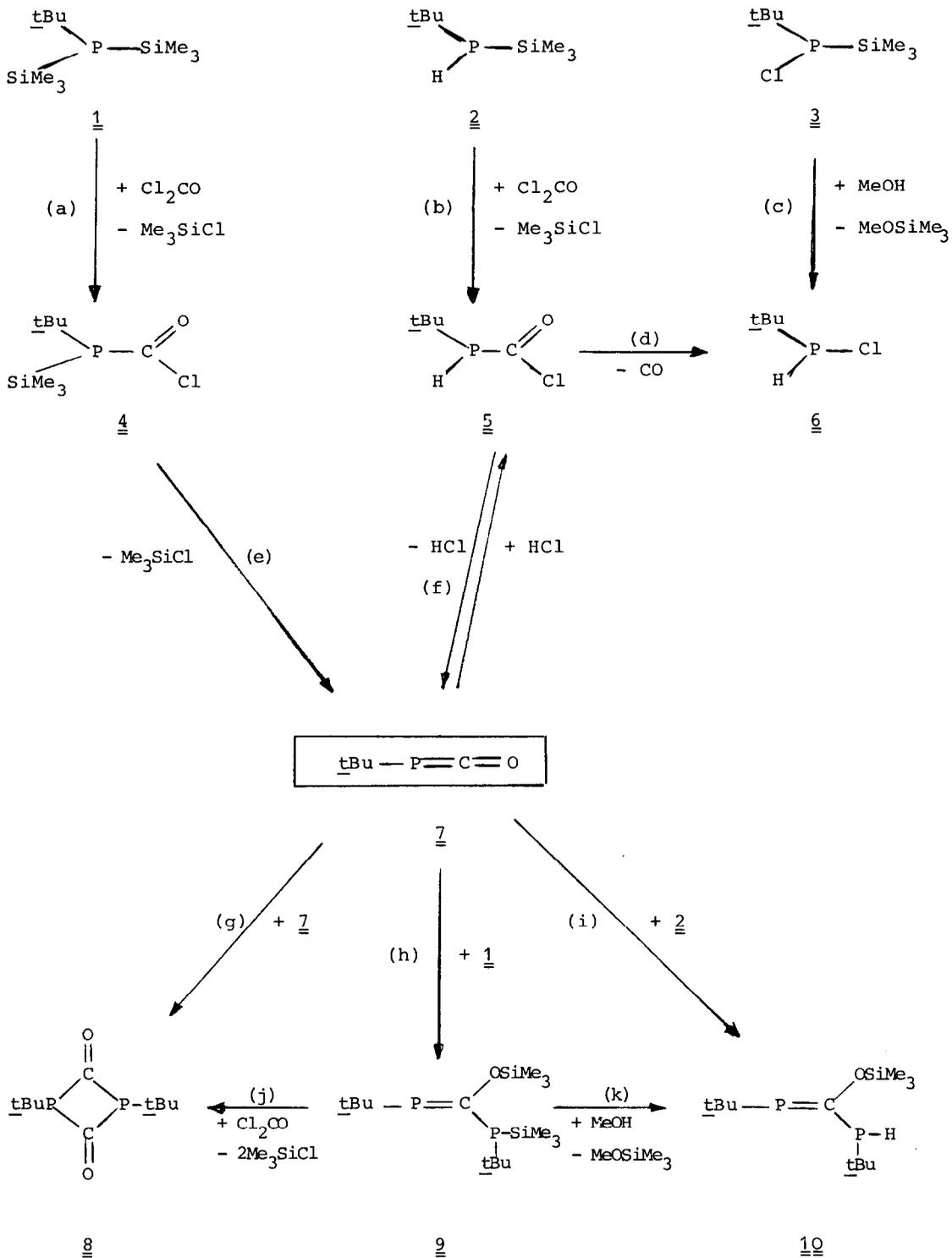
Rolf Appel und Wilfried Paulen

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

Abstract: The first phospho- ketene ,  $t\text{-BuP}=\text{C}=\text{O}$ , was obtained from the silylphosphanes 1, 2 and phosgene. In solution it is stable up to  $-60^{\circ}\text{C}$ . The chemical properties are similar to those of the nitrogen-analog; the isocyanates.

Die Überführung aliphatischer und aromatischer primärer Amine mit Phosgen in Isocyanate ist seit langem bekannt<sup>1a-c)</sup>. Ebenso wie die Amine reagieren auch ihre Silyl-Derivate mit Phosgen<sup>1d)</sup>. Bei der Übertragung dieses Synthesepinzips auf die homologen Silylphosphane 1 und 2 konnte erstmalig die Bildung eines Phospha-Ketens , das wir bisher als reaktive Zwischenstufe in den untersuchten Organylbis(trimethylsilyl)phosphan/Phosgen-Systemen<sup>2a,b)</sup> vermuteten, eindeutig nachgewiesen werden.

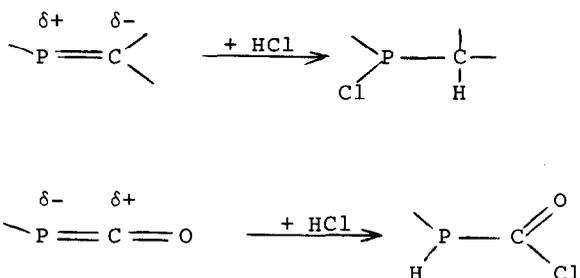
Die Umsetzung der Silylphosphane 1 und 2 mit Phosgen im Molverhältnis 1:1 führt unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$  nach Gl.(a) bzw. (b) zunächst zu den phosphaanalogen Carbamidsäurechloriden 4 und 5. 4 geht bereits oberhalb von  $-90^{\circ}\text{C}$  durch intramolekulare Chlortrimethylsilankondensation in das Heteroketen 7 über. Im Falle von 5 muß zur HCl-Abstraktion eine Base zugesetzt werden, da andernfalls beim Aufwärmen der Lösung unter CO-Entwicklung nach Gl.(d) das chlorierte Phosphan 6 entsteht. Seine Struktur ist aufgrund des signifikanten protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums<sup>3)</sup> und durch eine unabhängige Synthese aus dem P-halogenierten Silylphosphan 3<sup>4)</sup> mit Methanol nach Gl.(c) gesichert.



Das Phospha-Keten 7 konnte als reaktives Intermediat im protonenkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei  $-180$  ppm nachgewiesen werden, das nach Zulassung der Protonenkopplung zu einem charakteristischen Multipllett aufspaltet und somit das Vorliegen einer phosphorständigen tert.-Butylgruppe anzeigt. Die Kopplungskonstante  $^3J(\text{PH})$  liegt mit  $13.7$  Hz in der erwarteten Größenordnung.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung des Heteroallens 7 läßt sich in Umkehrung von Gl.(f) das phosphaanaloge Carbamidsäurechlorid 5 wieder zurückgewinnen, wodurch die Verwandtschaft zur Isocyanatchemie dokumentiert und 7 von daher als Phospha-Isocyanat angesehen werden kann.

Im Vergleich zur Polarisierung der PC-Doppelbindung in den Phospha-Alkenen<sup>5)</sup> zeigt die Additionsrichtung von Chlorwasserstoff an das Heteroallen 7 eindeutig eine Umpolung bezüglich des PC-Strukturfragmentes an.



Die negative Partialladung des Phosphors in 7 erklärt recht gut die starke Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals. Ähnliche Verhältnisse trifft man bei dem kürzlich publizierten Heteroallen  $\text{tBuP}=\text{C}=\text{NtBu}$  an<sup>6)</sup>.

Als zusätzliche Hinweise für die intermediäre Entstehung von 7 dürfen die oberhalb  $-60^\circ\text{C}$  einsetzende Dimerisierung an der PC-Doppelbindung unter Bildung des Diphosphetandions 8 (Gl.(g)) und Abfangreaktionen mit den Verbindungen 1 (Gl.(h)) und 2 (Gl.(i)) angesehen werden. Die Bildung des phosphinosubstituierten Phosphaalkens 9 nach Gl.(h) bestätigt die frühere Deutung der Reaktionsabläufe in den Organylbis(trimethylsilyl)phosphan/Phosgen-Systemen<sup>2a,b)</sup> über eine Phospha-Isocyanat-Stufe.

Verbindung 10 läßt sich unabhängig aus 9 mit Methanol in guter Ausbeute gewinnen. Es ist durch die NMR-Daten, eine korrekte Elementaranalyse und die kryoskopische Molmassenbestimmung eindeutig charakterisiert.

Das Diphosphetandion 8 entsteht nach Gl. (j) auch bei der Umsetzung von 9 mit Phosgen in Methylenchlorid neben der am Phosphanphosphor chlorierten Verbindung<sup>2b)</sup>. Diese Bildungsweise spricht für die Konstitution eines Vierrings mit alternierender PCPC-Verknüpfung. Weitere Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, NMR-Daten und Massenspektrum.

Als Phospha-Harnstoffderivat<sup>2b,7)</sup> zeigt auch 8 die für diese Verbindungsklasse charakteristische lichtinduzierte CO-Extrusion.

#### References:

21. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen;  
 20. Mitteilung: R.Appel und W.Paulen, Chem.Ber., im Druck.
- 1)a) W.Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949).  
 b) S.Petersen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.VIII, S.120, Thieme, Stuttgart (1952).  
 c) J.H.Saunders, K.C.Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part 1, S.18, Interscience Publishers, New York, London (1962).  
 d) U.Wannagat, H.Bürger, C.Krüger, J.Pump, Z.Anorg.Allg.Chem. 321, 208 (1963).  
 e) V.F.Mironov, V.D.Sheludyakov, V.P.Kozyukov, Zh.Obshch.Khim. 39, 2598 (1969); C.A. 72, 66 300 (1970).
- 2)a) R.Appel, V.Barth, Angew.Chem. 91, 497 (1979); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 18, 469 (1979).  
 b) R.Appel, W.Paulen, Chem.Ber. 116, 109 (1983).
- 3) M.Baudler, J.Hellmann, Z.Anorg.Allg.Chem. 480, 129 (1981).  
 4) R.Appel, W.Paulen, Angew.Chem. 93, 902 (1981); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 20, 869 (1981).  
 5) R.Appel, F.Knoll, I.Ruppert, Angew.Chem. 93, 771 (1981); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 20, 731 (1981).  
 6) O.I.Kolodiaznyi, Tetrahedron Lett. 23, 4933 (1982).  
 7) R.Appel, W.Paulen, Chem.Ber., im Druck.

(Received in Germany 28 March 1983)