

C-PHOSPHINOSUBSTITUIERTE PHOSPHAALKENE UND EIN ERSTES CARBODIPHOSPHAN

Hans H. Karsch[■], Frank H. Köhler und Hans-Ulrich Reisacher

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, FRG

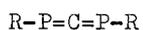
Abstract: A series of novel phosphalkenes, Yosh-P=CH-P(X)R (Yosh = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂) has been prepared, as well as the first stable carbodiphosphane, Yosh-P=C=P-Yosh, which has been characterized by elemental analysis, NMR and mass spectroscopy.

Phosphaalkene wurden in den letzten Jahren im Zusammenhang mit (p-p)_π - Doppelbindungsfunktionen intensiv untersucht^{1a,b}). Solche Bindungssysteme sind bei den Elementen ab der zweiten Achterperiode durch sperrige Substituenten zu stabilisieren. In der V. Hauptgruppe wurde hier mit besonderem Erfolg der 2,4,6-^tBu₃C₆H₂- Substituent²) von Yoshifuji als kinetische Schutzgruppe (sterische Abschirmung) eingeführt³).

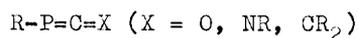
Da sich also einerseits Verbindungen mit P=C- Doppelbindungen als isolierbar erwiesen haben, andererseits z.B. CS₂ (I) eine seit fast 200 Jahren bekannte, stabile Verbindung ist⁴), stellte sich die Frage nach der Existenz eines Phosphaanalogen zu CS₂, d.h. einem Carbodiphosphan (II). Als Substituent sollte sich auch hier besonders die Yoshyl- Gruppe eignen. Vor und während unserer Untersuchungen wurde von anderer Seite über die Existenz stabiler Phosphacumulene (III) berichtet^{5a-c}).



(I)



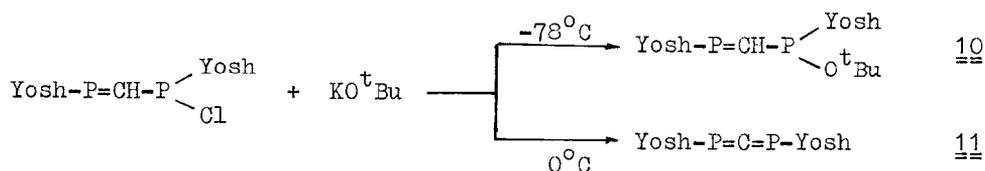
(II)



(III)

Ausgehend von Cl₂PCH₂PCL₂ haben wir zunächst die Diphosphinomethane 1 und 2 dargestellt.

Auch bei der Reaktion von 3 mit Kalium-^tbutylat/Ether bei -78°C und langsamer Zugabe des Reaktanden wird ein zu 3 - 9 analoges Phosphaalken 10 erhalten.



Schnelle KO^tBu - Zugabe und Temperaturen um 0°C ergeben dagegen hauptsächlich einen farblosen, luftstabilen, kristallinen Feststoff (ca 80%), der von 11 durch Chromatographie (Kieselgel/Pentan) abzutrennen ist. Analyse, Massenspektrum (EI und FD, $m/e = 464$, M^+) und NMR- Spektren weisen ihn als ersten stabilen Vertreter (Schmp. $177-9^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) der Carbodiphosphane aus.

NMR von 11 (C_6D_6 ; Standards: int. TMS (^1H), int. $\text{C}_6\text{D}_6 = 128.00$ (^{13}C), ext. H_3PO_4 (^{31}P)): ^1H : $\delta_{\text{CH}_3(2/6)} = 1.41$, $\delta_{\text{CH}_3(4)} = 1.62$, $\delta_{\text{CH}} = 7.51$; ^{13}C : $\delta_{\text{C } 1} = 129.29$ (virtuelles Triplett), $\delta_{\text{C } 2/6} = 153.72$, $\delta_{\text{C } 3/5} = 121.99$, $\delta_{\text{C } 4} = 149.89$, $\delta_{\text{C-CH}_3(2/6)} = 38.19$, $\delta_{\text{C-CH}_3(2/6)} = 33.45$ t ($J(\text{PC}) = 4.2$ Hz), $\delta_{\text{C-CH}_3(4)} = 34.92$, $\delta_{\text{C-CH}_3(4)} = 31.50$, $\delta_{\text{P=C=P}} = 277.08$ t ($^1J(\text{PC}) = 58.5$ Hz); ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = +141.6$.

Die ^{31}P -NMR-Daten der Phosphaalkene 3 - 10 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 3 - 10 (C_6D_6 , ext. H_3PO_4 , J in Hz)

$\text{Yosh-P}_A=\text{CH-P}_B(\text{X})\text{R}$	δ_{P_A}	δ_{P_B}	$J(\text{P}_A\text{P}_B)$
<u>3</u>	+ 322.1	+ 63.7	357
<u>4</u>	+ 322.7	+ 59.9	360
<u>5</u>	+ 316.2	+ 43.8	339
<u>6</u>	+ 260.6	+ 15.1	183
<u>7</u>	+ 251.4	- 10.1	140
<u>8</u>	+ 278.8	- 56.3	98
<u>9</u>	+ 252.1	- 2.5	125
<u>10</u>	+ 283.0	+ 83.9	195

Fußnoten und Literatur

1. Mitteilung über Hauptgruppenverbindungen mit Phosphinidensubstituenten.

- 1)a) G.Becker, W.Becker und O.Mundt, Phosphorus Sulfur 14, 267 (1983).
b) R.Appel, F.Knoll und I.Ruppert, Angew. Chem. 93, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 731 (1981).
- 2) Im folgenden wird für diesen Substituenten das Symbol "Yosh" bzw. das Präfix "Yoshyl" (Yields Otstanding Steric Hindrance) verwendet.
- 3)a) M.Yoshifuji, R.Okazaki und N.Inamoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 559.
b) M.Yoshifuji, I.Shima, N.Inamoto, K.Hirotsu und T.Higuchi, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981).
- 4) W.A. Lampadius, Neues J. Physik Gren. 1796, 304.
- 5)a) R.Appel und W.Paulen, Angew. Chem. 95, 807 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 785 (1983).
b) O.I.Kolodiazhnyi, Tetrahedron Lett. 23, 4933 (1982).
c) M.Yoshifuji, K.Toyota, K.Shibayama und N.Inamoto, Tetrahedron Lett. 25, 1809 (1984).
- 6) Vgl.: M.Yoshifuji, I.Shima, K.Ando und N.Inamoto, Tetrahedron Lett. 24, 933 (1983).
- 7) Vgl.: I.F. Lutsenko, A.A. Prishchenko, A.A. Borisenko und Z.S. Novikova, Dokl. Acad. Sci. USSR 256, 70 (1981).

(Received in Germany 17 May 1984)