

REAKTIONEN DES 2,4,6-TRI-~~TERT~~-BUTYLPHENYL[BIS(TRIMETHYLSILYL)METHYLEN]PHOSPHANS<sup>1)</sup>

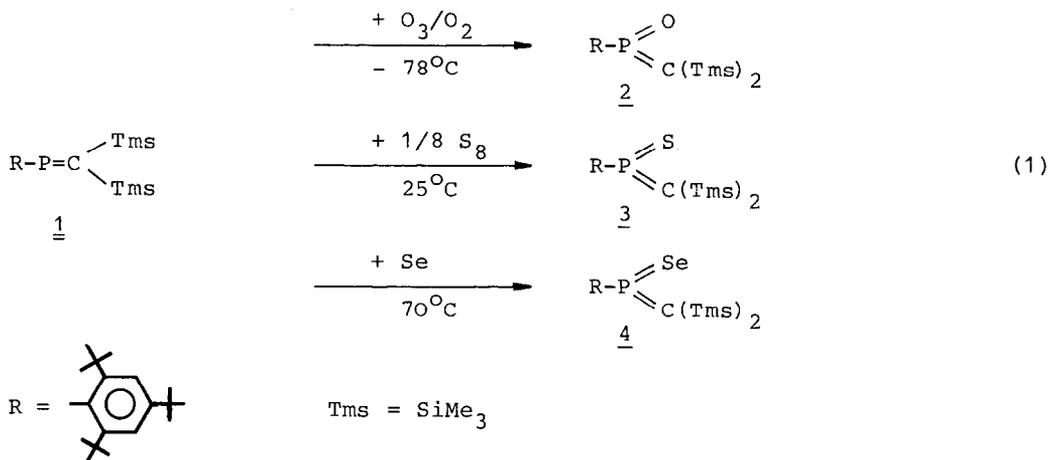
\*  
Rolf Appel und Carl Casser

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

Summary: The reaction of phosphalkene 1 with ozone, sulfur and selenium yields the phosphoranes 2, 3 and 4. The methylene halogene substituted phosphalkene 5 is formed with bromine. The bipyramidal iron carbonyl complexes 8 and 9 are obtained by reaction of 1 and 7 with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Das aus P-Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyllithium in guter Ausbeute erhältliche 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan 1<sup>2)</sup> ist durch die voluminösen Reste so gut abgeschirmt, daß sich gezielte Reaktionen am P-Atom wie auch am Methylen-C-Atom unter Erhalt der PC-Doppelbindung durchführen lassen.

So führt die Oxidation mit Ozon bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  zum Methylenoxophosphoran 2, Schwefel oder Selen in Triethylamin überführen 1 quantitativ in das entsprechende Methylen-thiooxo- 3 bzw. Methylen-selenooxophosphoran 4. Die aus Acetonitril/Toluol (2:1) kristallin anfallenden Phosphorane 2 (Fp.  $95^\circ\text{C}$ ), 3 (Fp.  $143^\circ\text{C}$ ) und 4 (Fp.  $154^\circ\text{C}$ ) sind an der Luft stabil. 3 und 4 lassen sich mit Tris(dimethylamino)phosphan glatt entschwefeln bzw. entselenieren.

Spektroskopische Daten der Phosphorane 2-4

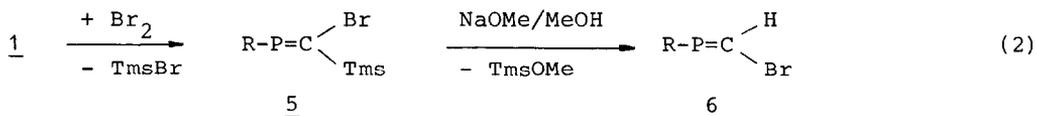
	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sup>a)</sup> δ [ppm]	SiCH <sub>3</sub> (s)	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sup>b)</sup> δ [ppm]	CH <sub>3</sub> (s)	Ph (d, 2H) <sup>c)</sup>
<u>2</u>	161.1	-0.20 (9H), 0.55 (9H)	1.23 (9H), 1.68 (18H)		7.46 (4.5)
<u>3</u>	204.6	-0.15 (9H), 0.54 (9H)	1.23 (9H), 1.73 (18H)		7.60 (4.5)
<u>4</u>	195.2	-0.12 (9H), 0.63 (9H)	1.22 (9H), 1.79 (18H)		7.53 (4,0)

a) Externer Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, b) Interner Standard Tetramethylsilan,

c) In Klammern Kopplungskonstante der Phosphor-Protonen-Kopplung <sup>4</sup>J<sub>PCCCH</sub> in Hz.

Während die in Gl. (1) beschriebene Aufoxidation der Phosphaalkene zur Phosphoranstufe bereits früher vereinzelt bei anderen Vertretern beobachtet wurde<sup>3,4,5)</sup>, überrascht die glatte Reaktion bei der Einwirkung von elementarem Brom. Im Unterschied zu früheren Untersuchungen<sup>5,6)</sup>, bei denen entweder Bindungsbruch an der PC-Doppelbindung oder Oxidation des Phosphors mit Folgereaktionen beobachtet wurden, konnte das Phosphaalken 5 als hellgelbe Kristalle (Fp. 106°C) in hoher Ausbeute isoliert werden. Wir nehmen an, daß im ersten Schritt in Analogie zur Bromaddition bei Alkenen eine Halogenaddition an die PC-Doppelbindung erfolgt, an die sich im zweiten Schritt spontan die Bromsilan-Eliminierung anschließt. Von siedendem Methanol wird 5 nicht angegriffen, in Gegenwart von Natriummethanolat entsteht dagegen quantitativ das

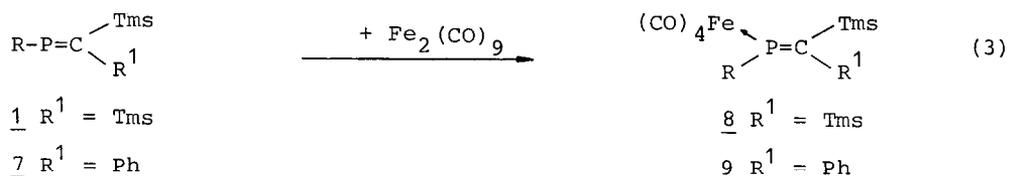
Phosphaalken 6.



Die Reaktionslösung von 6 zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta=268,9$  und  $\delta=262,2$ , die den E/Z-Isomeren zugeordnet werden und von denen das Isomer mit  $\delta=268,9$  isoliert werden konnte. Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -Spektrum erscheint dieses Signal als Dublett, dessen Kopplungskonstante  $J_{\text{PCH}} = 44,3$  Hz sich auch im Protonenspektrum des Methylenkohlenstoffs bei  $\delta=7,3$  wiederfindet.

Die Verbindungen 5 und 6 stellen die ersten stabilen Methylenphosphane dar, die am Methylenkohlenstoff halogensubstituiert sind. Das sich hieraus ergebende Reaktionsverhalten wird zur Zeit noch untersucht.

Über das Komplexverhalten der Phosphaalkene wurde mehrfach berichtet<sup>4,5,7,8</sup>. Erstaunlicherweise reagieren die Verbindungen 1 und 7<sup>9</sup> trotz der voluminösen Reste mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  glatt zu den Eisenkomplexen 8 und 9, die in Form roter Kristalle (8 Fp.  $95^\circ\text{C}$ , 9 Fp.  $120^\circ\text{C}$ ) isoliert werden konnten (Gl.3).



Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von 8 und 9 sind gegenüber 1 und 7 nur geringfügig zu höherem Feld verschoben. Daraus schließen wir, daß bei 8 und 9 das  $\pi$ -System der PC-Doppelbindung erhalten geblieben ist und die Koordination der Phosphaalkene 1, 7 über das freie Elektronenpaar am Phosphor erfolgt.

Die Struktur der Verbindungen 1-6, 8, 9 ist sowohl durch korrekte Elementaranalysen als auch durch die spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , IR, MS) gesichert. Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 8 und 9 sind in Vorbereitung.

Spektroskopische Daten der Verbindungen 1, 5, 6, 8, 9

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) <sup>a)</sup> $\delta$ [ppm]			
	$\delta$ [ppm]	=C(d)	C-1(d)	C-2(d)	C-3(d)	C-4(s)
<u>1</u>	390.0	189.4(88.2)	144.2(85.2)	152.7(2.7)	121.8	150.2
<u>5</u>	302.9	167.9(78.1)	140.4(64.6)	152.5(2.2)	121.9	150.2
<u>6</u>	268.9	138.0(56.4)	136.1(54.4)	153.4(2.0)	122.0(1.5)	150.8

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_4\text{D}_{10}\text{O}$ ) $\delta$ [ppm]	
	$\delta$ [ppm]	=C(d)	$^1J_{\text{PC}}$ Hz	CO(s)	CO(s)
<u>8</u>	328.7	177.8	3.5	213.4	213.6
<u>9</u>	285.5	182.2	13.9	213.4	214.4

a) nur Aromaten- und Methylenkohlenstoffe angegeben. In Klammern Kopplungskonstante der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz.

References:

- 1) 33. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen:  
32. Mitteilung: R.Appel, P.Fölling, B.Josten, M.Siray, V.Winkhaus, F.Knoch, *Angew.Chem.*, im Druck.
- 2) Das Phosphaalken 1 wurde zuerst von A.H.Cowley beschrieben:  
A.H.Cowley, J.E.Kilduff, M.Pakulski, C.A.Stewart, *J.Am.Chem.Soc.*, 1983, 105, 1655-6.
- 3) R.Appel, F.Knoch, H.Kunze, *Angew.Chem.* 96, 159 (1984).
- 4) T.A. van der Knapp, F.Bickelhaupt, *Phosphorus and Sulfur*, 1983, 18, 47-50.
- 5) R.H. Neilson, *Phosphorus and Sulfur*, 1983, 18, 43-6.
- 6) F.Bickelhaupt, *Proceedings of the 1981 International Conference, ACS Symposium Series 171*, 401-3.
- 7) A.H.Cowley, R.A.Jones, C.A.Stewart, A.L.Stuart, *J.Am.Chem.Soc.*, 1983, 105, 3737-8.
- 8) J.F.Nixon, *Phosphorus and Sulfur*, 1983, 18, 259-62.
- 9) R.Appel, F.Knoch, U.Kündgen, *Chem.Ber.*, im Druck.

(Received in Germany 18 June 1984)