

EINSCHIEBUNGSREAKTION VON KOHLENDIOXID IN DISILYLIERTE PHOSPHANE

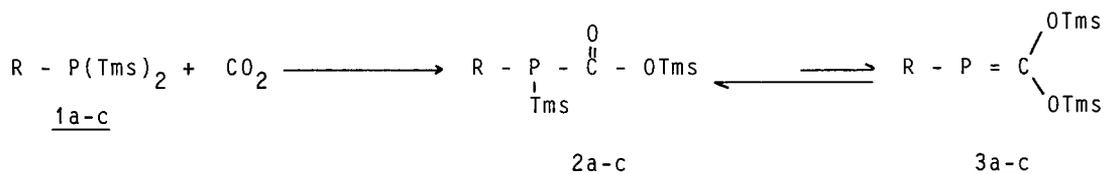
Rolf Appel, Benno Laubach und Mustafa Siray
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1, FRG

Summary: "Phosphacarbamicesters" are formed by insertion reaction of carbon dioxide into the disilylated phosphanes 1a-c under mild conditions

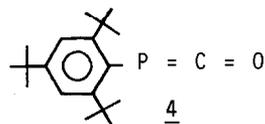
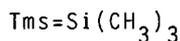
Es ist bekannt, daß Silylamine mit Kohlendioxid unter Einschlebung in die N-Si-Bindung zu stabilen silylierten Carbaminsäureestern reagieren²⁾. Wie wir jetzt fanden, läßt sich die CO₂-Einschiebung auf die disilylierten Phosphane 1a-c übertragen. Die Reaktion läuft nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und Phosphorsäuretrialkylestern ab. In unpolaren oder mäßig polaren Lösungsmitteln konnte selbst unter Druck keine Reaktion beobachtet werden.

Leitet man gut getrocknetes CO₂ bei Raumtemperatur unter Röhren in Lösungen von 1a-b in HMPA, so wird das Gas unter Erwärmung rasch absorbiert. Nach Aufnahme der äquimolaren Menge CO₂ kommt die Reaktion zum Stillstand. Die Anreicherung der Phosphacarbaminsäureester 2a-b von dem schwer flüchtigen Lösungsmittel erfolgt durch wiederholte Umkondensation im Hochvakuum, sie fallen als farblose Öle an. 1c wird analog in Phosphorsäuretrimethylester umgesetzt. Der Ester 2c bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels in Form farbloser Kristalle zurück, Fp. 38°C (Ausbeute 98%).

Nach ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen befinden sich die Phosphacarbaminsäureester 2a-c im Gleichgewicht mit den durch Silylgruppenwanderung daraus hervorgehenden Phosphaalkenen 3a-c. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Ester 2a-c, es verschiebt sich mit zunehmender Temperatur in Richtung auf 3a-c.



1,2,3	a	b	c
R	CH ₃	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅



Spektroskopische Daten der Verbindungen 2a-c, 3a-c

	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^{a)} (CDCl ₃)	¹³ C{ ¹ H}-NMR(CDCl ₃) ^{b)} C=O(d) ^{d)}	P-Tms(d)	O-Tms(s)	²⁹ Si{ ¹ H}-NMR(CDCl ₃) ^{c)} P-Tms(d)	O-Tms(d)	IR(Film) cm ⁻¹
<u>2a</u>	- 86.9	183.1(20.9)	1.50(9.1)	0.71			1665(CO)
<u>2b</u>	- 25.7	181.4(25.6)	1.44(11.0)	0.12	8.3(26.6)	27.1(1.9)	1665(CO)
<u>2c</u>	- 58.3	180.4(15.3)	- 1.42(11.7)	- 0.27	5.9(15.7)	23.5(1.9)	
	³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	¹³ C{ ¹ H}-NMR(CDCl ₃) C=P(d)	O-Tms(s)		²⁹ Si{ ¹ H}-NMR(CDCl ₃) O-Tms(s)	δ	ppm
<u>3a</u>	- 17.9	187.8(15.4)	0.71				
<u>3b</u>	23.7	174.9(16.5)	- 0.09		30.1		
<u>3c</u>	26.7	196.9(67.1)	- 0.17, - 0.74		23.2, 21.1		

^{a)} Externer Standard 85% H₃PO₄, ^{b)} Interner Standard Deuteriochloroform,

^{c)} Externer Standard Tetramethylsilan, ^{d)} In Klammern Kopplungskonstante der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff bzw. Phosphor-Silicium-Kopplung in Hz.

Mit R = 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl ist der Phosphacarbaminsäureester nicht stabil. Unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)ether entstehen über die isolierbare Zwischenstufe des Phosphaketens 4³⁾ Anlagerungsverbindungen von 1 an 4, die näher untersucht werden.

References:

- 1) 34. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 33. Mitteilung: R.Appel und C.Casser, Tetrahedron Lett. eingereicht.
- 2) H.Breederveld, Recl.Trav.Chim.Pays-Bas 81 (1962) 276; weitere Literatur: Houben-Weyl, E4 (1983) 166, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart.
- 3) R.Appel und W.Paulen, Angew.Chem. 95 (1983) 2639; Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 22 (1983) 785.

(Received in Germany 28 June 1984)