

1,3-DIPHOSPHA-1,3-BUTADIENE

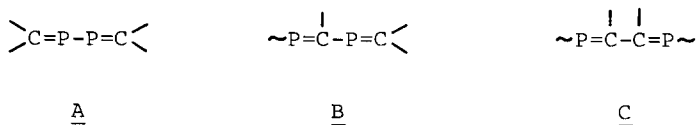
Rolf Appel*, Peter Fölling, Winfried Schuhn und Falk Knoch
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
 Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1, FRG

Summary:

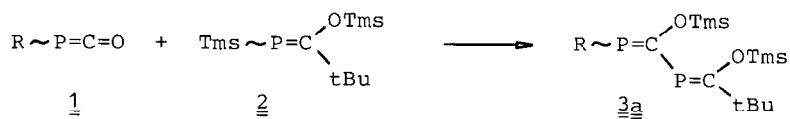
The first stable acyclic 1,3-diphosphabutadiene was prepared by reaction of phosphalkene 2 with 2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphakene 1.

Butadiensysteme, die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, interessieren als potentielle Substrate für elektrocyclische Reaktionen, insbesondere für die präparativ wichtige Diels-Alder-Reaktion. Während Beispiele für zweifach phosphorsubstituierte Butadiene-1,3 vom Typ A bekannt sind, konnten bei Syntheseversuchen der 1,3(Typ B)- und 1,4(Typ C)-Diphosphabutadiene nur die 1,3- bzw. 1,4-Diphosphacyclobutene erhalten werden¹.

Wir berichten jetzt hier erstmals über die Synthese eines stabilen 1,3-Diphosphabutadiens vom Typ B.



Es entsteht bei der in Toluol oder Ether bei Raumtemperatur durchgeführten Addition des 1-trimethylsilylsubstituierten Phosphaalkens 2² an das Phosphaalken 1³:



R = 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl

Tms = Trimethylsilyl

Zur Isolierung wird 3 durch Zugabe von Acetonitril aus der Reaktionslösung ausgefällt. (Gelbe Kristalle, Schmp. 76-77°C, Ausbeute 94%)

Die Struktur ist durch korrekte Elementaranalyse, spektroskopische Daten und Röntgenbeugungsanalyse abgesichert⁴.

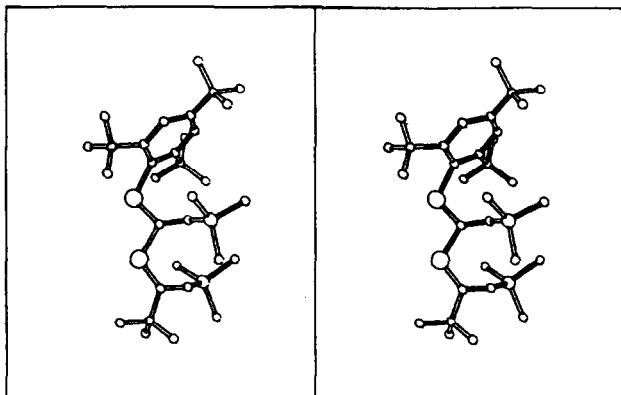


Fig. 1: Stereobild von 3a

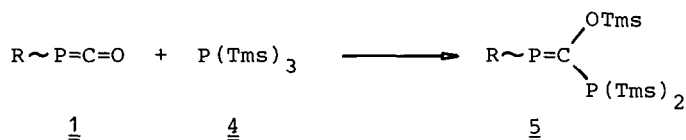
MS (Auswahl): $m/z = 565$ (M^+ , 12%); 508 ($M - tBu$, 100%); 453 ($M - 2tBu$, 24%); 320 ($M - R$, 17%); 276 (RP^+ , 19%).

1H -NMR: (90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): -0,2 (s, 9 H, OTms); 0,4 (s, 9 H, OTms); 1,2 (d, 9 H, tBu, $^4J_{HCCCP} = 2$ Hz); 1,3 (s, 9 H, p-tBu); 1,6 (s, 18 H, o-tBu); 7,4 (s, 2 H, Ar-H).

^{13}C -NMR: (20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)), (Auswahl): 195,1 (dd, $J_{CP} = 70$ und 74 Hz, $P=C-P$); 215,0 (dd, $^1J_{CP} = 86$ Hz, $^3J_{CPCP} = 37$ Hz, $=C-P=C$).

^{31}P -NMR: (32,4 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 ext., δ (ppm)): 143,1 (d, $^2J_{PCP} = 114$ Hz, $C-P=C$); 199,3 (d, $R-P=C$).

Eine unabhängige Synthese von 1,3-Diphosphabutadienen(1,3) geht vom Bismethylsilylphosphino-methylenphosphan 5 aus, das durch Addition von Tris(trimethylsilyl)phosphan (4) an 1 bei -78°C



gewonnen wird⁵ und ohne Isolierung mit den Säurechloriden 6a-c zu den 1,3-Diphosphabutadienen(1,3) 3a-c umgesetzt werden kann.

5:

$^1\text{H-NMR}$: (60 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): -0,1 (s, 9 H, OTms); 0,4 (d, $^3J_{\text{HCSiP}} = 4$ Hz, 18 H, PTms); 1,3 (s, 9 H, p-tBu); 1,55 (s, 18 H, o-tBu); 7,4 (s, 2 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (20 MHz, C_6D_6 , δ (ppm)), (Auswahl): 188,3 (dd, $J_{\text{CP}} = 84$ und 36 Hz, P=C-P).

$^{31}\text{P-NMR}$: (32,4 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 ext., δ (ppm)): -112,3 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 10$ Hz, C-P-Tms₂); 173,2 (d, R-P=C).

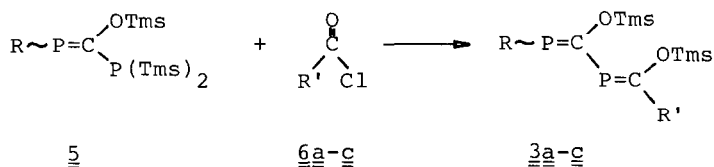


Tabelle 1: $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Verbindungen $\underline{\underline{3a-c}}$:

(32,4 MHz, H_3PO_4 ext., C_6D_6 , δ (ppm), J in Hz)

	R'	R P=	-P=C	J
<u>a</u>	tBu	199,3	143,1	114
<u>b</u>	CH ₃	182,0	146,7	112
<u>c</u>	c-C ₃ H ₅	181,6	141,4	122

References

47. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen.
46. Mitteilung: R.Appel, C.Casser und F.Knoch, Chem.Ber., in Vorbereitung.
- ^{1a} R.Appel, V.Barth, F.Knoch, Chem.Ber. 116, 938 (1983).
- ^b R.Appel, U.Kündgen, F.Knoch, Chem.Ber. 118, 1352 (1985).
- ² G.Becker, Z.Anorg.Allg.Chem. 430, 66 (1977).
- ³ R.Appel, W.Paulen, Angew.Chem. 95, (1983), 807; Angew.Chem. Int.Ed.Engl., 22 (1983) 785.
- ⁴ Röntgenstrukturdaten von 3a: triklin $\text{P}\bar{1}$, a 990.4(3), b 1071.1(4), c 1740.6(7) pm, $\alpha = 102.13(3)$, $\beta = 95.40(3)$, $\gamma = 91.87(3)^\circ$, V 1794.6(12) · 10⁶ pm³, d = 1.05 g/cm³, Z = 2.

Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 3788 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis $R = 5,4 \%$ ($R_w = 4,9 \%$) verfeinert.

Abstände: $P(1)=C(1)$ 169.6(4); $C(1)-P(2)$ 184.5(3); $P(2)=C(2)$ 169.6(3) pm.

Winkel: $P(1)=C(1)-P(2)$ 107,4(2); $C(1)-P(2)=C(2)$ 110.3(2)^o.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Nr. CSD 51761 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

⁵ P-Fölling, Diplomarbeit, Universität Bonn (1984).

(Received in Germany 24 January 1986)