

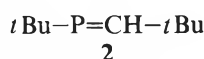
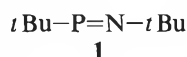
1,2-Di-*tert*-butylmethyleneosphan und seine Addukte mit Aluminiumtrichlorid, Schwefel und Selen**

Edgar Niecke* und Erhard Symalla

Abstract: Synthesis and spectroscopic data of a novel phosphalkene, $R-P=CH-R$ ($2: R = C(CH_3)_3$), are reported. With $AlCl_3$ this phosphalkene reacts to the Lewis acid-base adduct **7**, while with sulfur and selenium it reacts to the three-membered ring compounds **8** and **9**, respectively, via a nucleophilic attack at the π -system.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Reaktivität von 1,2-Di-*tert*-butyliminophosphan^[1](**1**), einem Derivat der nicht existenten carbenanalogen Stammverbindung $H-P=N-H$ ^[2], interessierte

uns das zu **1** isoelektronische Methylenphosphan (**2**). Wir berichten hier über die Synthese und erste Studien zur Reaktivität von **2**, einem typischen Phosphaalken^[3].



In Analogie zur Herstellung von Phosphaalkenen aus Acyl(silyl)phosphanen^[4]

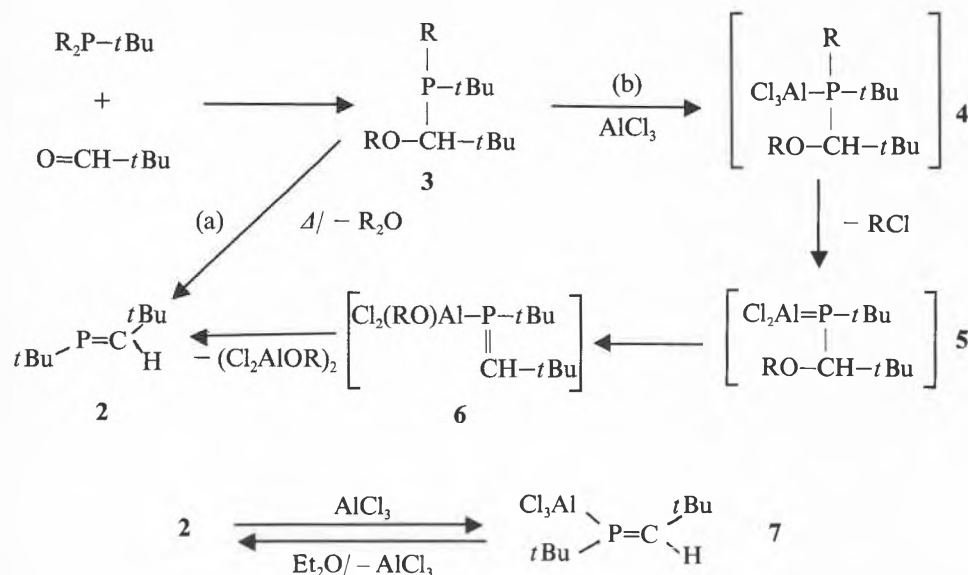
wählten wir als Edukt das durch Umsetzung von *tert*-Butyl-bis(trimethylsilyl)phosphan mit Pivalaldehyd leicht zugängliche Phosphan **3**. Im Gegensatz zu der nur unvollständig verlaufenden base-induzierten Siloxan-Eliminierung (Weg (a)) führte die Reaktion von **3** mit $AlCl_3$ (Molverhältnis 1:1) überraschend glatt auf dem Weg (b) zum Methylenphosphan **2**. Wir vermuten, dass **2** durch Abspaltung von Trimethylsiloxaluminiumdichlorid^[5] aus dem Methylenphosphan-Addukt **6** gebildet wird, das seinerseits durch einen Angriff der Lewis-Säure $AlCl_3$ am Silylphosphan (**4**), nachfolgende Chlorsilan-Eliminierung (**5**) und Isomerisierung entstanden sein könnte. Für den Schritt **6**→**2** spricht die in unpolaren Lösungsmitteln zu beobachtende Adduktbildung von **2** mit $AlCl_3$ unter Bildung von **7** sowie die leichte nucleophile Verdrängung der Lewis-Säure mit Diethylether unter Freisetzung des Methylenphosphans **2**. Addukte von Typ **7** aus Phosphor(III)- $p(\pi)$ -Bindungssystemen und Lewis-Säuren waren bisher nicht bekannt^[6].

Das thermisch stabile (keine [2 + 2]-Cycloaddition!) Methylenphosphan **2** zeigt die für das Strukturelement $-P=C<$ typischen Tieffeldverschiebungen der NMR-Signale ($\delta^{31}P = 278.2$; $\delta^{13}C = 194.0$, $J_{CP} = 48.5$ Hz) sowie eine bezüglich Lage

* Korrespondenz: Prof. Dr. E. Niecke
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Schema 1



und Intensität charakteristische IR-Absorption bei 1055 cm^{-1} ($\nu_{P=C}$). Bei der Adduktbildung zu 7 erfährt diese Grundschwingung die zu erwartende Frequenzverschiebung nach höheren Wellenzahlen (1172 cm^{-1}). Im NMR-Spektrum äussert sich die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom in einer signifikanten Entschirmung des Phosphorkerns ($\delta^{31}P = 200.4$) sowie in einer deutlichen Reduktion der Phosphor-Methylenkohlenstoff-Wechselwirkung ($\delta^{13}C = 190.6$, $^1J_{CP} = 14.4\text{ Hz}$).

Im Gegensatz zu der bekannten und zu $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoranen führenden oxidativen Addition von Chalkogenen an Methylenphosphane^[7] reagiert 2 mit Schwefel und mit Selen unter [2 + 1]-Cycloaddition zum 1,2 λ^3 -Thiaphosphiran- (8) bzw. 1,2 λ^3 -Selenaphosphiran-System (9)^[12]. Die Bevorzugung der Dreiring- (8, 9) gegenüber der Diylid-Form (10, 11) ist in Übereinstimmung mit MO-Berechnungen und erklärt sich aus einem unpolaren π -Bindungssystem mit einem energetisch niedrigen LUMO (in 2)^[8].

P-Se-Bindung resultiert^[9]. Die geometrischen Verhältnisse (*trans*-Beziehung) im PCH-Fragment werden durch den geringen Absolutbetrag von $^2J_{PCH}$ angezeigt^[10] und entsprechen denen bei analog substituierten Phosphiranen und Azaphosphirinen^[11].

Experimenteller Teil

Arbeitsvorschriften:

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

3: 18.4 g (80 mmol) *tert*-Butyl-bis(trimethylsilyl)phosphan werden im Glasbombenrohr mit 6.9 g (80 mmol) Pivalaldehyd, der noch katalytische Mengen von Pivalinsäure enthält, bis zur vollständigen Umsetzung (ca. 3 Wochen) auf 120°C erhitzt. Schliesslich wird das Reaktionsgemisch fraktionierend destilliert. Ausbeute 24.5 g (96%); *b.p.* $113\text{--}117^\circ\text{C}$.

2: a) 11.7 g (50 mmol) 3 werden in Gegenwart katalytischer Mengen von KOH

von 6.7 g (50 mmol) $AlCl_3$ in 30 mL *n*-Pentan werden unter Rühren langsam 16 g (50 mmol) 3 in 5 mL Diethylether getropft. Die bei 200 Torr flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches (*n*-Pentan, Diethylether, Trimethylchloresilan) werden weitgehend abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute 6.8 g (86%).

7: Eine Suspension von 1.3 g (10 mmol) $AlCl_3$ in 5 mL Toluol wird unter Rühren mit 1.6 g (10 mmol) 2 in 5 mL Toluol vereinigt. Die Lösung wird 20 min weitergerührt und auf -78°C abgekühlt, wobei 7 auskristallisiert. Die Kristalle werden durch Filtration abgetrennt und einmal aus wenig Toluol umkristallisiert. Ausbeute 2.1 g (72%); *m.p.* $63\text{--}65^\circ\text{C}$.

8,9: 5.7 g (36 mmol) 2 in 5 mL Toluol werden mit der äquimolaren Menge Schwefel (oder Selen) bis zur Beendigung der Reaktion (Kontrolle durch ^{31}P -NMR; 2 w (8), 72 h (9)) bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fraktionierend destilliert. 8: Ausbeute 1.9 g (33%); *b.p.* $61\text{--}63^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. 9: Ausbeute 4.7 g (56%); *b.p.* $68\text{--}70^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$.

Spektroskopische Daten:

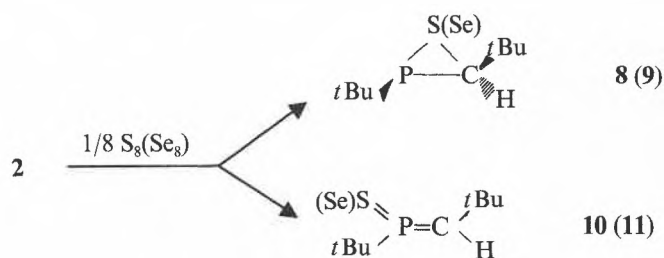
3: $C_{15}H_{37}OPSi_2$. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 28°C): -13.2 . – 1H -NMR ($CDCl_3$, 28°C): 0.18 (s) $OSi(CH_3)_3$; 0.30 (d, 4.4 Hz) $PSi(CH_3)_3$; 1.00 (s) $CC(CH_3)_3$; 1.24 (d, 7.6 Hz) $PC(CH_3)_3$; 4.15 (d, 2.5 Hz) *PCH*. – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 28°C): 2.3 (s) $OSiCH_3$; 3.3 (d, 13.5 Hz) $PSiCH_3$; 28.4 (d, 10.9 Hz) PCC_3 ; 30.2 (d, 17.0 Hz) $PCCC_3$; 32.3 (d, 12.4 Hz) PCC_3 ; 37.9 (d, 22.4 Hz) PCC ; 83.5 (d, 34.9 Hz) $P=C$. – MS(EI, 70 eV): 320 (3%) M^+ , 73 (100%) $Si(CH_3)_3^+$, und weitere Bruchstücke.

2: $C_9H_{19}P$. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 28°C): 278.2. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 28°C): 1.05 (d, 1.0 Hz) $PCC(CH_3)_3$; 1.13 (d, 7.0 Hz) $PC(CH_3)_3$; 8.57 (d, 24.8 Hz) $P=CH$. – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 28°C): 30.7 (d, 11.2 Hz) PCC_3 ; 31.3 (d, 13.1 Hz) $PCCC_3$; 32.1 (d, 34.4 Hz) PCC_3 ; 37.9 (d, 12.8 Hz) PCC ; 194.0 (d, 48.5 Hz) $P=C$. – MS(EI, 70 eV): 158(22%) M^+ , 57(100%) $C(CH_3)_3^+$, und weitere Bruchstücke. – IR(kapillarer Film): 1055 cm^{-1} (vst) $\nu_{P=C}$.

7: $C_9H_{19}AlCl_3P$. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_7D_8 , 28°C): 200.5. – 1H -NMR (C_7D_8 , 28°C): 1.28 (d, 1.6 Hz) $PCC(CH_3)_3$; 1.44 (d, 14.3 Hz) $PC(CH_3)_3$; 8.67 (d, 25.5 Hz) $P=CH$. – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_7D_8 , 28°C): 28.0 (d, 1.1 Hz) $PCCC_3$; 29.3 (d, 9.0 Hz) PCC_3 ; 29.8 (d, 12.4 Hz) PCC_3 ; 38.4 (d, 1.5 Hz) PCC ; 190.6 (d, 14.4 Hz) $P=C$. – IR($CDCl_3$): $1172\text{ (st)}\ \nu_{P=C}$, 520 cm^{-1} (vst) ν_{AlCl_3} .

8: $C_9H_{19}PS$. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 28°C): -86.0 . – 1H -NMR (C_7D_8 , 28°C): 0.76 (d, 12.6 Hz) $PC(CH_3)_3$; 0.87 (d, 0.9 Hz) $PCC(CH_3)_3$; 2.54 (d, 4.5 Hz) *PCH*. – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 28°C): 26.5 (d, 26.5 Hz) PCC_3 ; 28.2 (d, 44.9 Hz) PCC_3 ; 29.0 (d, 4.9 Hz) $PCCC_3$; 32.6 (d, 6.8 Hz) $PCCC_3$; 47.5 (d, 49.8 Hz) $PCCC_3$. – MS(EI, 70 eV): 190(5.4%) M^+ , 57(100%) $C(CH_3)_3^+$, und weitere Bruchstücke.

Schema 2



Die Konstitution von 8 und 9 als ein Dreiringsystem wird durch die beobachtete Abschirmung des ^{31}P -Kerns ($\delta = -86.0$ (8), -62.0 (9)) bestätigt sowie im Falle von 9 darüber hinaus durch den sehr kleinen Betrag von $^1J_{PSe}$ (106.5 Hz), der aus einem hohen p -Anteil in der

(100 mg) bis zur Beendigung der Reaktion (Kontrolle durch ^{31}P -NMR) 8 Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt (ca. 70% 5) wird durch fraktionierende Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Ausbeute 4.7 g (59%); *b.p.* $43\text{--}45^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. – b) Zur Suspension

9: $C_9H_{19}PSe$. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $28^\circ C$): -62.0 , $J_{PSe} = 106.5$ Hz. — 1H -NMR (C_6D_6 , $28^\circ C$): 0.87 (d, 12.7 Hz) $PC(CH_3)_3$; 0.98 (d, 1.0 Hz) $PCC(CH_3)_3$; 3.24 (d, 6.3 Hz) PCH . — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $28^\circ C$): 27.2 (d, 18.1 Hz) PCC_3 ; 27.8 (d, 46.6 Hz) PCC_3 ; 30.2 (d, 3.3 Hz) $PCCC_3$; 32.9 (d, 7.2 Hz) $PCCC_3$; 52.8 (d, 60.2 Hz) $PCCC_3$. — MS (EI, 70 eV): 237 (1.4%) M^+ , 57 (100%) $C(CH_3)_3^+$, und weitere Bruchstücke.

Eingegangen am 9. September 1985 [FC 34]

- [1] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034; E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, noch unveröffentlicht.

- [2] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 569; G. Tranquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969; D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1371.
- [3] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1050.
- [4] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 242.
- [5] H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 97 (1963) 255.
- [6] Bei Amino(imino)phosphanen wird eine Koordination der Lewis-Säure am Imin-Stickstoffatom beobachtet: E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* 88 (1976) 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 692; *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 837.
- [7] E. Niecke, D. A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 72; T. A. Van der Knaap, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 244 (1983) 362; M. Caira, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisain-Neilson, Z. M. Xie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 698; R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4109; R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 157; E. Niecke, J. Böske, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3227.
- [8] W. W. Schoeller, E. Niecke, noch unveröffentlicht; vorgetragen beim Colloque National sur la Chimie du Phosphore, La Tour de Carol (France), Mai 1985.
- [9] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, in R. K. Harris, B. E. Mann: *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York (1978), S. 402.
- [10] W. McFarlane, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 306 (1968) 185; J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Rogert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1969) 40.
- [11] E. Niecke, W. W. Schoeller, D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 93 (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 131; E. Niecke, A. Seyer, D. A. Wildbrecht, *ibid.* 93 (1981) 687 bzw. 20 (1981) 676.
- [12] Kürzlich wurde über die $[2+1]$ -Cycloaddition von Schwefel und Selen mit dem Phosphaalken $Me_3SiC\equiv C-P=C(SiMe_3)_2$ berichtet: R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3419.