

SYNTHESE UND REAKTIONEN DER 2,4,6-TRI-TERT-BUTYLPHENYLDIHALOGENMETHYLEN-
 PHOSPHANE¹⁾

Rolf Appel*, Carl Casser und Michael Immenkeppel

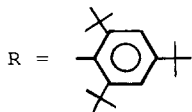
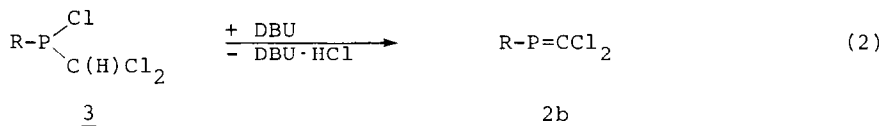
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1,
 D-5300 Bonn 1, BRD

Summary: The synthesis of dihalogenated phosphalkenes 2a,b is reported,

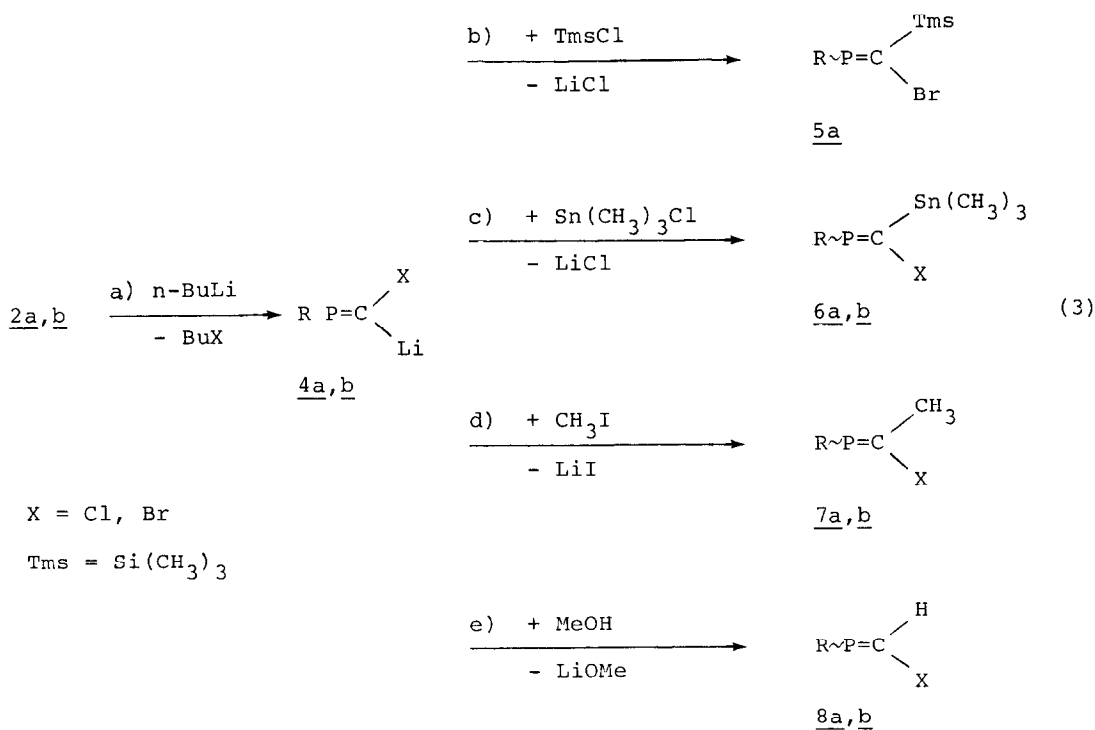
After metallation with n-BuLi they could be substituted by haloge-
 nated compounds.

Wie an vielen Beispielen²⁻⁴⁾ gezeigt werden konnte, eignen sich am Phosphor-
 atom halogenierte Phosphaalkene⁵⁻⁶⁾ hervorragend zur Substitution des Halo-
 gens durch andere Nucleophile und damit zur Synthese zahlreicher neuer
 Phosphaalkene. Derartige Substitutionsreaktionen am Methylenkohlenstoff sind
 bisher nicht bekannt.

Uns gelang nun die Synthese der stabilen 2,4,6-Tri-tert-butylphenyldihalo-
 methylenphosphate 2a,b. Während 2a bei der Umsetzung von 1 mit NBS entsteht
 (Gl. 1), gelang die analoge Umsetzung mit NClS zu 2b nicht. Hingegen konnte
2b analog einer von Lutsenko⁷⁾ publizierten Synthese des (Tms)₂N-P=CCl₂ durch
 baseninduzierte Chlorwasserstoffeliminierung dargestellt werden (Gl. 2).



Die Phosphaalkene 2a,b, konnten aus Toluol/Acetonitril analysenrein in hohen Ausbeuten als luftstabile farblose Kristalle (2a: Fp. 160 °C, 2b: Fp. 142 °C) isoliert werden. Sie lassen sich in einem Lösungsmittelgemisch aus Ether/Toluol (1 : 4) bei tiefen Temperaturen (2a: -80 °C, 2b: -10 °C) am Methylenkohlenstoffatom mit n-BuLi zu den Verbindungen 4a,b lithieren (Gl.3a), die jedoch nicht stabil sind und nur bei tiefen Temperaturen ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Versuche, aus 4a durch α-Eliminierung von LiBr zum Phospha-Isonitril zu gelangen, verliefen bisher nicht eindeutig. Mit Elementhalogeniden bzw. Methanol lassen sich 4a,b in stabile Phosphaalkene überführen (Gl. 3b-e), wobei 5a⁸⁾ und 8a,b^{8,9)} durch Zugabe authentischer Proben identifiziert wurden. Alle spektroskopischen Daten (Tab. 1) der neuen Phosphaalkene 2a,b, 6, 7 stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang.



Tab. 1 Charakteristische NMR-Daten

	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>7a</u>	<u>7b</u>
$^{31}\text{P-NMR}^{\text{a)}$ (C_6D_6) ppm	269	232	257	179	298 ^{d)}	319 ^{d)}	242 ^{c)}	253/270 ^{b,c)}
$^{119}\text{Sn-NMR}^{\text{a)}$ (C_6D_6) ppm	-	-	-	-	-34,3 ^{c)}	-35,2 ^{c)}	-	-

a) $^{31}\text{P-NMR}$: Exter. Standard 85prozentige H_3PO_4 , ^{119}Sn : Exter. Standard $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.

b) E/Z-Isomerenverhältnis: 7b 1 : 1

c) 6a (d) $J_{\text{PCSn}} = 263 \text{ Hz}$, 6b (d) $J_{\text{PCSn}} = 331 \text{ Hz}$, 7a (q) $J_{\text{PCCH}} = 24 \text{ Hz}$,
7b (q) $J_{\text{PCCH}} = 22 \text{ Hz}$, (q) $J_{\text{PCCH}} = 3 \text{ Hz}$.

d) Die Signale sind von ^{117}Sn und ^{119}Sn -Satelliten flankiert.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

References:

- 1) 41. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen;
40. Mitteilung: R. Appel, C. Casser, F. Knoch, J. Organomet.Chem., eingereicht.
- 2) R. Appel, U. Kündgen, Angew. Chem. 94, 227 (1982); Angew. Chem., Int.Ed. Engl. 21, 219 (1982); Angew. Chem. Suppl. (1982), 549.
- 3) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, Chem. Ber., 117, 2693 (1984).
- 4) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakuslki, C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 105, 1655 (1983).
- 5) R. Appel, A. Westerhaus, Angew. Chem., 92, 578 (1980); Int. Ed. Engl. 19, 556-557 (1980).

- 6) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, 4957 (1981).
- 7) A. A. Prishchenko, A. V. Gromov, Yu. N. Luzikov, A. A. Borisenko, E. I. Lazhko, K. Klaus, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 54(7), 1520, (1984).
- 8) R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.*, 4109 (1984).
- 9) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew.Chem.*, 96, 905, (1984); *Int. Ed. Engl.* 23, 895-896 (1984).

(Received in Germany 10 April 1985)