

(PHOSPHINOMETHYLEN)PHOSPHANE, 1,3,4,6-TETRAPHOSPHAHEXADIENE-(1,5) UND NEUE 1,3-DIPHOSPHETANE
AUS $R-N=CCl_2$ UND $PhPTms_2$

Rolf Appel* und Benno Laubach

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

Summary: Interaction of different halogenated isocyanide dichlorides with phenylbis(trimethylsilyl)phosphine either yields 1,3,4,6-tetraphosphahexadienes-(1,5) via the (phosphinomethylene)phosphines or 1,3-diphosphetanes by way of the "monophosphacarbodiimides".

Wie wir kürzlich fanden, reagieren Phenylisocyaniddichlorid (2a) und Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (1) zum 1,3,4,6-Tetraphosphahexadien-(1,5)¹). An dieser Verbindung interessiert besonders, daß es ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen ist, das das Phänomen der [3,3]-sigmatropen Verschiebung ("Phospha-Cope-Umlagerung") zeigt.

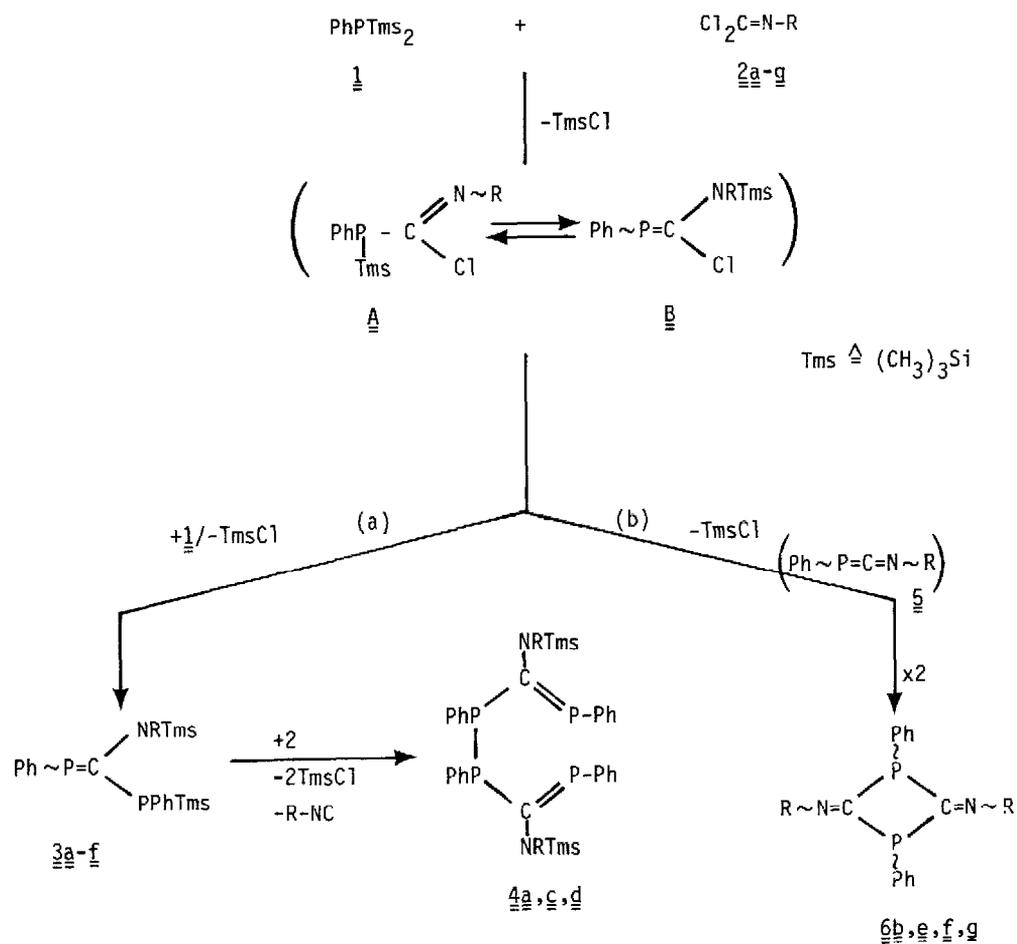
In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir damit begonnen, die Substituenten am Stickstoff von 2 zu ändern und zunächst den elektronischen Einfluß der Halogensubstitution am Rest R auf den Reaktionsablauf untersucht.

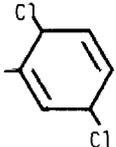
Hierbei überraschte neben der erwarteten Produktverteilung durch Variation des Imid-Substituenten (s. Legende des Formelschemas) vor allem deren deutliche Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wie Zugabezeit, Temperatur und Lösungsmittel.

Wird zu einer n-Pentan-Lösung von 1 (100 mmol) bei Raumtemp. in 4 d sehr langsam eine Lösung von m-Chlorphenylisocyaniddichlorid (2c) (75 mmol) im gleichen Solvenz zugetropft und zusätzlich 4 d nachgerührt, so läßt sich 2.5-Bis[3-chlorphenyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,4,6-tetraphenyl-1,3,4,6-tetraphosphahexadien-(1,5) (4c) als gelbkristalline Festsubstanz vom Fp. 158°C (Zers.) in ca. 46%-iger Ausbeute abfiltrieren.

Neben dem differenzierten AA'XX'-Multiplizitätsmuster von 4c, wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei Raumtemp. ein Signalberg registriert, der aufgrund korrekter Elementaranalyse des einheitlichen Präparates einer Spezies gleicher Zusammensetzung zugeordnet werden muß. Seine Auflösung zu einem weiteren, leicht verschobenen AA'XX'-Multipllett im Tieftemperatur-Experiment beweist, daß es sich bei diesem Austauschberg um ein diastereomeres Tetraphosphahexadien 4c handeln muß.

Diphosphane des Substitutionsmuster (PhPX)₂ fallen üblicherweise als mit der ³¹P-Resonanz unterscheidbare 1:1-Mischung von Meso-Form und Racemat an.



<u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> , <u>6</u>	R	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>
<u>a</u>	C ₆ H ₅	<u>a</u>	<u>a</u>	
<u>b</u>	o-Cl-C ₆ H ₄	<u>b</u>		<u>b</u>
<u>c</u>	m-Cl-C ₆ H ₄	<u>c</u>	<u>c</u>	
<u>d</u>	p-Cl-C ₆ H ₄	<u>d</u>	<u>d</u>	
<u>e</u>	o,m-Cl ₂ -C ₆ H ₃	<u>e</u>		<u>e</u>
<u>f</u>	o-F-C ₆ H ₄	<u>f</u>		<u>f</u>
<u>g</u>				<u>g</u>

Da die Diphosphan(A)- und Methylenphosphan(X)-Signalgruppierung in Abhängigkeit der Aufnahme-temperatur mittig koaleszieren, nehmen wir als Grund für das Austauschsignal hier ebenfalls die von uns an 4a beschriebene "Phospha-Cope"-Umlagerung an¹⁾.

Allerdings verwundert, daß das gleiche Verhalten wie bei der Grundverbindung 2a bisher nur bei Reaktionen mit den m- und p-Chlorphenyl-Verbindungen 2c,d beobachtet wurde.

Erstmals konnte bei der Umsetzung von 1 (75 mmol) mit 2e (35 mmol) in Toluol bei -20°C auch das bislang nur spektroskopisch nachgewiesene Phenyl [phenyl(trimethylsilyl)phosphino - 2,5-dichlorphenyl(trimethylsilyl)amino-methylen]phosphan (3e) in Reinsubstanz isoliert werden.

Nach Abtrennung von wenig 6e durch Ausfällen mit n-Pentan läßt sich bis zu 70% an reinem 3e (Fp. = 84-88°C) gewinnen.

Bei den äquimolaren Umsetzungen mit 2b,e,f sowie g (Raumtemp., Acetonitril) bildeten sich je nach Reaktionsführung außer 3 jeweils gelbe kristalline Stoffe, bei denen es sich nach Molmasse und korrekten Elementaranalysen um die dimeren "Monophospha-Carbodiimide" 6b,e,f bzw. g handelt.

Während 3 und 4 durch ihre signifikanten ³¹P{¹H}-NMR-Spektren^{1,2)} jeweils einwandfrei zu identifizieren waren, bereitete die Erklärung der in allen Fällen registrierten 3-Linienspektren von 6b,e und f zunächst Schwierigkeiten. Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse einer Kristallfraktion von 6g, die diesen Einkristall eindeutig als 1,3-Diphosphetan mit zur planaren Ringebene trans-ständigen Phenylsubstituenten und zueinander transoid angeordneten Imidresten ausweist³⁾, nehmen wir an, daß die Signalgruppierung in Lösung durch die 4 möglichen Stereoisomeren hervorgerufen wird. Diese Deutung wird durch den Befund, daß die einzelnen Linien beim Erwärmen (6e: 120°C in Toluol) zu einem verbreiterten zentrosymmetrischen Singulett kollabieren, erhärtet.

Die Entstehung des Vierring-Heterocyclus 6 dürfte wie folgt verstanden werden: Nach primärer Verknüpfung von 1 und 2 erfolgt an A oder dessen silatropen Umlagerungsprodukt B nach Gl.(a) erneute Kondensation zu 3. Hierzu konkurriert die monomolekulare Chlortrimethylsilan-Eliminierung zum "Monophospha-Carbodiimid" 5 (Gl.(b)). Bei der spektroskopischen Verfolgung der Umsetzung von 1 mit 2e kann dementsprechend auch tatsächlich ein zwischenzeitlich auftretendes, intensitätsschwaches Signal bei $\delta = +275.2$ ppm erfaßt werden, das wir aufgrund seiner charakteristischen Tieffeld-Lage^{1,2,4)} versuchsweise diesem Schlüsselintermediat zuordnen. Die auch von Carbodiimiden her bekannte Dimerisierung führt schließlich zu den unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabilen 1,3-Diphosphetanen 6b,e,f und g.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen 3, 4 und 6

	$\delta(\text{P}=\text{C})$ [ppm]	$\delta(\text{PhP})$ [ppm]	$^2\text{J}(\text{PCP})$ [Hz]		$\delta(\text{PhP})$ [ppm]
<u>3a</u>	+ 213.8 d	- 39.0 d	78.9	<u>6b</u>	+ 83.6 , + 78.1 , + 75.9 [b]
<u>3b</u>	+ 139.8 d	- 40.9 d	39.1	<u>6e</u>	+ 82.3 , + 76.0 , + 74.2 [b]
<u>3c</u>	+ 228.8 d + 142.4 d	- 38.8 d - 41.0 d	70.0 36.8	<u>6f</u>	+ 84.3 , + 80.2 ($^5\text{J}(\text{PCNCCF}) = 14.1 \text{ Hz}$, + 76.7 [b])
<u>3d</u>	+ 221.0 d	- 39.0 d	77.7		
<u>3e</u>	+ 143.0 d	- 40.6 d	36.6		
<u>3f</u>	+ 157.4 d	- 40.2 d	71.9		
<u>4a</u>	+ 258.0	- 12.3	[a]		
<u>4c</u>	+ 258.9	- 12.6	[a]		
<u>4d</u>	+ 261.0	- 13.8	[a]		

[a] Multipllett vom A XX'A'-Typ

[b] Dreiersignalgruppe der stereoisomeren 1,3-Diphosphetane

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Varian CFT 20 mit Phosphoreinheit, 32.0 MHz, H_3PO_4 ext.) sämtlicher Verbindungen wurden in frisch bereiteten konz. $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bzw. C_6D_6 -Lösungen aufgenommen. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen (Entschirmung bezüglich des Standards) positive Vorzeichen und umgekehrt; dem Shift-Wert folgen Multiplizität sowie Betrag der (Heteroatom)-Kopplung.

References:

- * 24. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogenverbindungen; 23. Mitteil.: R.Appel, V.Barth, Tetrahedron Lett., im Druck.
- 1) R.Appel, V.Barth, F.Knoll, I.Ruppert, Angew.Chem. 91, 936 (1979); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18, 873 (1979).
 - 2) R.Appel, V.Barth, Angew.Chem. 91, 497 (1979); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18 469 (1979).
 - 3) M.Halstenberg, A.Kirfel, R.Appel, in Vorbereitung.
 - 4) G.Becker, Z.Anorg.Allg.Chem. 423, 242 (1976).

(Received in Germany 18 March 1980)