

Acyl- und Alkylidenphosphane, XV [1]

2,2-Dimethylpropylidinphosphan, eine stabile Verbindung mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl 1

Acyl- and Alkylidenphosphines, XV [1]

2,2-Dimethylpropylidynephosphine, a Stable Compound with a Phosphorus Atom of Coordination Number 1

Gerd Becker*, Gudrun Gresser und Werner Uhl

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

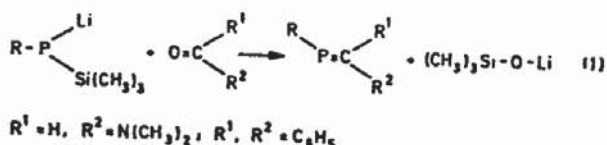
Z. Naturforsch. 36b, 16–19 (1981); eingegangen am 3. Oktober 1980

Alkylidynephosphines, 2,2-Dimethylpropylidynephosphine, P–C Triple Bond

In the presence of small amounts of solid sodium hydroxide, [2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-trimethylsilylphosphine reacts at +20 °C to give hexamethyldisiloxane and 2,2-dimethylpropylidynephosphine (2). In contrast to similar alkylidynephosphines this compound is stable at room temperature. The IR and mass spectrum are discussed, and ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectral data are given.

Einleitung

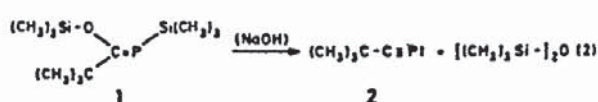
Unter der Katalyse von wenig festem Natriumhydroxid reagieren Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)phosphane mit Dimethylformamid oder Benzophenon unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan rasch zu Dimethylaminomethyliden- und Diphenylmethylidenphosphanen. Da diese Verbindungen auch aus den entsprechenden Lithium-trimethylsilylphosphiden synthetisiert werden können (1), nehmen wir an, daß an der stark basischen Oberfläche des Katalysators die Bis(trimethylsilyl)-



methylsilyl)-Verbindung zunächst in das entsprechende Phosphid übergeht. Dieses addiert sich an die Carbonylkomponente; im Sinne einer modifizierten Peterson-Olefinierung [2] wird dann unter Abspaltung von Trimethylsilanolat das Alkylidenphosphan gebildet. Der Zyklus schließt sich, wenn aus dem jeweiligen Bis(trimethylsilyl)phosphan und Trimethylsilanolat erneut das Phosphid entsteht [3].

Synthese und spektroskopische Untersuchung

Das aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,2-Dimethylpropionylchlorid leicht zugängliche [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-trimethylsilylphosphan (1) [4] ist thermisch sehr stabil und reagiert auch beim Erwärmen auf +150 °C nicht unter intramolekularer Abspaltung von Hexamethyldisiloxan. Versetzt man aber eine Lösung dieser Verbindung in Diethylenglykoldimethylether bei +20 °C mit wenig festem Natriumhydroxid, so tritt rasch die gewünschte Umsetzung ein (2). Nach 12 h werden die beiden flüchtigen Komponenten



2,2-Dimethylpropylidinphosphan (2) und Hexamethyldisiloxan im Vakuum abdestilliert und über eine fraktionierte Kondensation getrennt.

Bisher sind nur wenige Alkylidinphosphane bekannt. 1961 publizierte Gier [5] die Darstellung des unsubstituierten Methylidinphosphans (3) aus Kohlenstoff und Phosphorwasserstoff im rotierenden Kohlelichtbogen. Trotz der sehr niedrigen Polymerisationstemperatur von etwa –130 °C konnte diese Verbindung, meist im Gemisch mit Acetylen sowie Spuren PH_3 und Ethylen, IR- [5, 6], UV- [6], NMR- [7] und PE-spektroskopisch [8, s. auch 9, 10] sowie massenspektrometrisch [5] charakterisiert werden; die Auswertung des Mikrowellenspektrums

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Becker.
0340-5087/81/0100-0016/\$ 01.00/0

[11, s. auch 12] ergibt für den $P\equiv C$ -Abstand einen Wert von 154 pm. Nach den Untersuchungen von Nixon und Mitarbeitern sind Methylidinphosphan (3) [13] sowie das Fluor- (4) [14, 15], Methyl- (5) [16, 17] und Trifluormethyl-Derivat (6) [18] in geringen Mengen über eine intramolekulare Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den entsprechenden Alkylhalogenphosphanen zugänglich. Die anfallen-



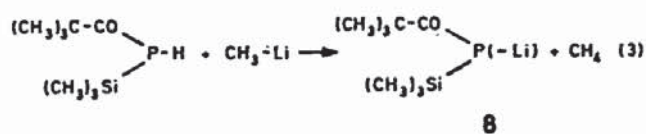
den Gemische konnten zwar nicht aufgetrennt werden; die Identifizierung und Charakterisierung der gebildeten Verbindungen erfolgte aber wie beim Methylidinphosphan (3) über die PE-, NMR- oder Mikrowellenspektren [14–17]. Das Trimethylsilyl- [19] und Phenyl-Derivat [20] ließen sich bisher nicht erhalten. Über Cyanomethylidinphosphan (7) wurde kurz berichtet [21]. Im Gegensatz zu den beiden eben kurz erwähnten Verfahren konnten wir die P-C-Dreifachbindung unter sehr schonenden Bedingungen in das Molekül einführen und erstmals ein bei Raumtemperatur unter Inertgas stabiles Alkylidinphosphan in präparativen Mengen rein synthetisieren.

2.2-Dimethylpropylidinphosphan (2) wurde elementaranalytisch und über das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht sowie spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Das 1H -NMR-Signal der *tert*-Butylgruppe bei einer chem. Verschiebung δ von 1,15 ppm ist zu einem Dublett ($^4J_{PH} = 0,9$ Hz) aufgespalten; das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei $-69,2$ ppm ein verbreitertes Singulett. Da die Alkylidinphosphane 3 [7] und 4 [15] mit $-32,0$ bzw. $-205,4$ ppm ebenfalls bei hohem, die Alkylidenphosphane mit isolierter P=C-Bindung [22] jedoch bei sehr tiefem Feld absorbieren, unterscheiden sich Verbindungen mit Phosphoratomen der Koordinationszahlen 1 und 2 eindeutig in ihren $\delta(^{31}P)$ -Werten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man drei Dubletts; die Kopplung zum Phosphor nimmt im Betrag mit wachsender Entfernung ab ($^1J_{PC} 38,5$; $^2J_{PC} 18,2$; $^3J_{PC} 6,0$ Hz). Gegenüber Verbindung 3 ($\delta = 154,0$ ppm) ist das Signal des sp -hybridisierten Kohlenstoffatoms zu tieferem Feld verschoben und nähert sich mit 184,8 dem auch für Acyl- [23] und Alkylidenphosphane [22] charakteristischen Tieffeldbereich unter 200 ppm. Ein Vergleich mit den NMR-Daten

der Ausgangsverbindung 1 (P: $\delta + 120,0$; P=C: $\delta + 227,0$; $^1J_{PC} 80,5$; C(CH₃)₃: $\delta + 45,0$; $^2J_{PC} 24,5$; C(C(CH₃)₃): $\delta + 30,5$ ppm; $^3J_{PC} 12,5$ Hz) läßt diese Unterschiede sehr gut erkennen [4].

Im hochaufgelösten Massenspektrum findet sich die Molekülmasse mit mittlerer Intensität; fast alle weiteren Massen können über eine Abspaltung kleinerer Bruchstücke erklärt werden. Eine β -Eliminierung zu Methylidinphosphan (3) und 2-Methylpropen tritt in nur untergeordnetem Ausmaß auf. Das IR-Spektrum zeigt bei 1533 cm^{-1} eine intensive Bande; nach einem Vergleich mit den IR-Spektren des Pivalonitrils [24] und ähnlicher *tert*-Butyl-Verbindungen [25] ist sie eindeutig der $P\equiv C$ -Valenzschwingung zuzuweisen. Offensichtlich beruht die von Gier [5] getroffene Zuordnung der am festen Methylidinphosphan (3) bei 1265 cm^{-1} beobachteten Bande zu $\nu_{P\equiv C}$ auf einem Irrtum. Auch Tyler [6] konnte sie bei der Untersuchung der gasförmigen Verbindung 3 nicht auffinden.

Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen bildet sich 2.2-Dimethylpropylidinphosphan (2) auch über eine intramolekulare Abspaltung von Lithium-trimethylsilanolat aus dem entsprechenden Lithium-acyltrimethylsilylphosphid (8). Versetzt man nämlich das aus Bis(trimethylsilyl)phosphan und 2.2-Dimethylpropionylchlorid bei 0°C in Cyclopentan leicht zugängliche 2.2-Dimethylpropionyltrimethylsilylphosphan [26] bei -55°C mit einer Lösung von Methylithium in Diethylether, so bildet sich unter Entwicklung der stöchiometrischen Menge Methan das in seiner Struktur noch unbekanntes Phosphid (8) (3). Eine zur Charakterisierung bei



-40°C durchgeführte Umsetzung mit Chlortrimethylsilan führt mit 55-proz. Ausbeute zum bereits bekannten [2.2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]-trimethylsilylphosphan (1) (4a) [26]. Wird jedoch der Ansatz vor der Zugabe des Halogensilans wenige Minuten auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt, so lassen sich über das charakteristische Dublett im *tert*-Butyl- bzw. das Singulett im Trimethylsilyl-Bereich zunächst die nach (4b) gebildeten Verbindungen 2.2-Dimethylpropylidinphosphan (2) und Lithium-trimethylsilanolat, nach der Umsetzung

- [1] XIV. Mitteilung: G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl, *Angew. Chem.* **92**, 756 (1980).
- [2] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **33**, 780 (1968); s. auch: L. Birkhofer und O. Stuhl, *Top. Current Chem.* **88**, 33 (1980).
- [3] G. Becker, W. Uhl und H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- [5] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769 (1961).
- [6] J. W. C. Johns, H. F. Shurvell und J. K. Tyler, *Can. J. Phys.* **47**, 893 (1969).
- [7] S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko, A. Letsou und F. Esparza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 744.
- [8] D. C. Frost, S. T. Lee und C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 472 (1973).
- [9] J.-B. Robert, H. Marsmann, I. Absar und J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3320 (1971).
- [10] M. J. S. Dewar, D. H. Lo und C. A. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1311 (1975).
- [11] J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* **40**, 1170 (1964).
- [12] J. W. C. Johns, J. M. R. Stone und G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 437 (1971).
- [13] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [14] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons und N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 446 (1978).
- [15] H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton und K. F. Preston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 653.
- [16] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 460 (1976).
- [17] H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 270 (1979).
- [18] Publikation angekündigt in [17] und [21].
- [19] K. Issleib, H. Schmidt und C. Wirkner, *Z. Chem.* **20**, 153 (1980).
- [20] R. Appel und A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **92**, 578 (1980).
- [21] T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon und O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 333.
- [22] G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 144 (1980) und frühere Arbeiten.
- [23] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976); G. Becker, M. Rößler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 121 (1978).
- [24] *The Sadtler Handbook of Infrared Spectra* (ed.: W. W. Simons), Spectrum Nr. 948, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia; Heyden and Son, London 1978.
- [25] *DMS Raman/IR Atlas organischer Verbindungen* (Hrsg.: B. Schrader und W. Meier), Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [26] G. Becker, M. Rößler und W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.