

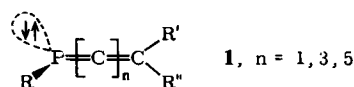
Eingegangen am 2. Juli 1986 [Z 1842]

- [1] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 75 (1975) 177.
 [2] a) L. Horner, F. Maurer, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1783; b) R. Gleiter, W. Dobler, *ibid.* 118 (1985) 1917; c) R. Gleiter, G. Krennrich, *Angew. Chem.* 98 (1986) 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 449.
 [3] M. L. Miles, T. M. Harris, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1007.
 [4] M. Regitz, H. J. Geelhaar, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1743.
 [5] H. M. Teeter, E. W. Bell, *Org. Synth.* 32 (1952) 20.
 [6] Für 4, 5 und 7 wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

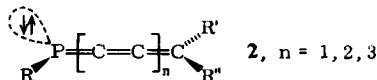
1-Phospha-1,2,3-butatriene

Von Gottfried Märkl*, Hans Sejpka, Stefan Diel, Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

Während in den letzten Jahren zahlreiche offenkettige, nicht mesomeriestabilisierte Phosphaalkene mit kinetischer oder elektronischer Stabilisierung dargestellt werden konnten^[1], wurde die Verbindungsklasse der Phosphacumulene erst vor kurzem mit der Synthese des Phosphaallens **1a** durch Yoshifuji et al.^[2] und Appel et al.^[3] eröffnet.

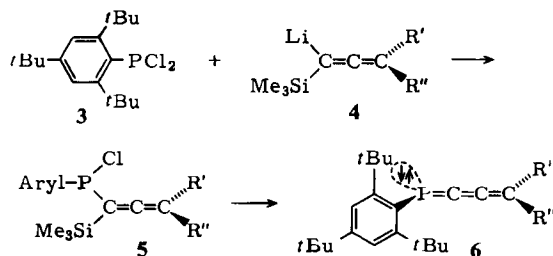


1a, n = 1, R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂, R' = R'' = H



Wie bei den Cumulen empfiehlt es sich, die Phosphacumulene in die Spezies 1 mit ungerader Anzahl und die Spezies 2 mit gerader Anzahl von Atomen in der Polenkette einzuteilen. Bei Inversionsstabilität des Phosphors sind die Phosphacumulene 1 mit R' ≠ R'' chiral; bei den Analoga 2 mit R' ≠ R'' ist die Bildung von *E/Z*-Isomeren zu erwarten.

Wir beschreiben hier die Synthese der 1-Phospha-1,2,3-butatriene **6**, der ersten Phosphacumulene vom Typ 2, n = 1. Bei der Umsetzung der monolithiierten Allene **4** mit dem Dichlorphosphan **3** bilden sich über die Kupplungsprodukte **5** durch Eliminierung von Trimethylchlorasilan in einer der Peterson-Wittig-Reaktion analogen Umsetzung unmittelbar die 1-Phosphabutatriene **6**.



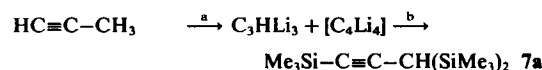
a, R' = R'' = SiMe₃; **b**, R' = R'' = Ph;

c, R' = Me(SiMe₃), R'' = SiMe₃(Me)

Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. Sejpka, S. Diel
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
 Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Die monolithiierten Allene **4** wurden durch Metallierung der entsprechenden Alkine **7** mit *n*BuLi in Tetrahydrofuran (THF) (2 h bei Raumtemperatur, 2–4 h bei Siedetemperatur) erhalten. Die Synthese von **7a** gelingt in Anlehnung an die Vorschrift von West et al.^[4]; **7b** und **7c** (siehe^[5]) wurden erstmals nach Schema 1 erhalten.



Schema 1. a) *n*BuLi. b) Me₃SiCl. c) 1. EtMgBr/CuCl, 2. Ph₂CHBr. d) 1. *n*BuLi, 2. Me₃SiCl.

Die Phosphabutatriene **6** sind schwach gelbe Öle (**6a**, **6c**), die nach längerem Stehen in der Kälte kristallisieren, bzw. eine gelbe Festsubstanz (**6b**), die aus Ethanol in leuchtend gelben Blättchen kristallisiert.

Die spektroskopischen Daten von **6a-c** (Tabelle 1) sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des ³¹P-Resonanzsignals von **6a**, R' = R'' = SiMe₃ (δ = +343.3), entspricht den Werten für Phosphaalkene vom Typ **8**^[6]. Der δ(³¹P)-Wert von **6b**, R' = R'' = Ph (+156.7), liegt näher am Wert von **9** (+233^[7]). Der Vergleich mit der chemischen Verschiebung

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **6a-c** und **5b**. Alle NMR-Spektren in CDCl₃; δ-Werte, J in Hz, ¹H-NMR bei 250 MHz.

6a, Ausb. 10%, schwach gelbes Öl, in der Kälte langsam kristallisierend. – ¹H-NMR: Aryl: 7.41 (d, ⁴J(PH) = 1.08), *o*-*t*Bu: 1.45 (d, ³J(PH) = 0.44), *p*-*t*Bu: 1.32 (s), *E*-SiMe₃: 0.26 (d, ⁴J(PH) = 0.97), *Z*-SiMe₃: –0.13 (s). – ³¹P-NMR: 343.3. – ¹³C-NMR: P=C: 167.3 (d, J = 73.9), Aryl: C1: 139.8 (d, J = 68.3), C2: 152.8 (s), C3: 122.1 (s), C4: 149.4 (s), P=C=C: 106.5 (d, J = 21.8), P=C=C=C: 114.9 (d, J = 10.6), *o*-*t*Bu: 38.2 (s), 33.0 (d, J = 6.0), *p*-*t*Bu: 35.0 (s), 31.5 (s), *Z*-SiMe₃: –0.04; *E*-SiMe₃: –1.06 (d, J = 8.7). – MS (70 eV): *M*⁺ = 458 (20%); [*M* – ³CH₃]⁺, 443 (10%), *m*⁺ = 428.3; [*M* – ³SiMe₃]⁺, 385 (14%), *m*⁺ = 323.6; [*M* – (SiMe₃)₂C=C=CH⁺]⁺, 275 (100%); [275 – C₄H₉]⁺, 219 (14%), *m*⁺ = 174.4

6b, ¹H-NMR: Ph: 7.10–7.58 (m), Aryl: 7.42 (d, ⁴J(PH) = 1.33), *o*-*t*Bu: 1.60 (d, ³J(PH) = 1.06), *p*-*t*Bu: 1.36 (s). – ¹³C-NMR (siehe Tabelle 2): Aryl: C1: 136.4 (d, J = 59.3), C2: 154.4 (s), C3: 121.8 (s), C4: 149.9 (s), Phenyl: C1: 138.0 (d, J = 21.6); C2–C4: 127.7–129.5; *o*-*t*Bu: 38.2 (s), 33.8 (d, J = 6.5), *p*-*t*Bu: 35.0 (s), 31.4 (s). – MS (70 eV): *M*⁺ = 466 (46%); [*M* – C₄H₉]⁺, 410 (20%); *m*⁺ = 360.7; [*M* – ³C₄H₉]⁺, 409 (29%); [410 – C₄H₉]⁺, 354 (30%), *m*⁺ = 305.6; [409 – C₄H₉]⁺, 353 (15%); [354 – C₄H₉]⁺, 298 (26%); [353 – C₄H₉]⁺, 297 (15%); [*M* – Ph₂C=C=CH⁺]⁺, 275 (100%). – IR (KBr), ν(C=C=C): breites Signal bei 1940 cm^{–1} (w); das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem von **1a** [2]. – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 412 nm (ε = 20 200), 396 (19 400), 305 (7000), 268 (19 800), 238 (26 700) [zum Vergleich: λ_{max} (Tetraphenylbutatrien) = 420 nm]

E-**6c**, Ausb. 10%, farbloses Öl. – ¹H-NMR: Aryl: 7.37 (d, ⁴J(PH) = 0.99), CH₃: 1.59 (d, ³J(PH) = 7.39), SiMe₃: 0.21 (d, ⁴J(PH) = 1.04), *o*-*t*Bu: 1.43 (d, ³J(PH) = 0.53), *p*-*t*Bu: 1.31 (s). – ³¹P-NMR: 332.3. – ¹³C-NMR: P=C: 170.5 (d, J(PC) = 71.8), P=C=C: 82.3 (d, ²J(PC) = 23.1), P=C=C=C: 108.2 (d, ³J(PC) = 9.7), CH₃: 5.11 (s), SiMe₃: –0.99 (d, ³J(PC) = 8.5). – MS (70 eV): *M*⁺ = 400 (22%); [*M* – ³CH₃]⁺, 385 (19%); [*M* – C₄H₉]⁺, 344 (7%); [*M* – ³C₄H₉]⁺, 343 (5%); [*M* – ³SiMe₃]⁺, 327 (22%); [*M* – Me₃Si(CH₃)C=C=CH⁺]⁺, 276 (21%); [*M* – Me₃Si(CH₃)C=C=CH⁺]⁺, 275 (100%); [276 – ³C₄H₉]⁺, 219 (27%). – IR (Film): ν = 2095 cm^{–1} (vw)

Z-**6c**, Ausb. ≈ 1%, farbloses Öl; ¹H-NMR: Aryl: 7.41 (d, ⁴J(PH) = 1.31), CH₃: 2.16 (d, ³J(PH) = 13.75), SiMe₃: –0.15 (s), *o*-*t*Bu: 1.45 (d, ³J(PH) = 2.02), *p*-*t*Bu: 1.30 (s). – ³¹P-NMR: 288.6; die *E/Z*-³¹P-NMR-Verschiebungsdifferenz von Δδ = 43.7 ppm entspricht den Befunden an *E/Z*-isomeren Phosphaalkenen [6]

5b, Ausb. 50%; Fp = 139–140°C (hellgelbe Kristalle aus EtOH). – IR: ν(Allen): 1885 cm^{–1} (s). – ³¹P-NMR: 73.3. – MS (70 eV): *M*⁺ = 574 (<1%); [*M* – Me₃SiCl]⁺, 481 (≈1%); [*M* – Me₃SiCl]⁺, 466 (<1%); [Aryl–P–Cl]⁺, 311 (3%); [Ph₂C=C=CSiMe₃]⁺, 263 (100%)