

Massenspektrum von 3 tritt der Molekülpeak mit großer Intensität auf.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Argon durchgeführt. 1.06 g (10.6 mmol) 2 [3] in 3 mL Dimethoxyethan werden bei 0°C vorgelegt und innerhalb von 20 min unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.07 g (7.83 mmol) 1 [2] in 5 mL Dimethoxyethan versetzt. Die braune Lösung wird danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges 2 werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert bei -20°C. Der Feststoff wird dreimal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 1 g (35%) 3.

Eingegangen am 15. Juli,
ergänzte Fassung am 13. August 1986 [Z 1858]

- [1] Vgl. beispielsweise G. Märkl, *Phosphorus Sulfur* 3 (1977) 77; G. Märkl in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E 1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 72 ff.

[2] J. Svára, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch.* B 40 (1985) 1258.

[3] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* B 36 (1981) 16.

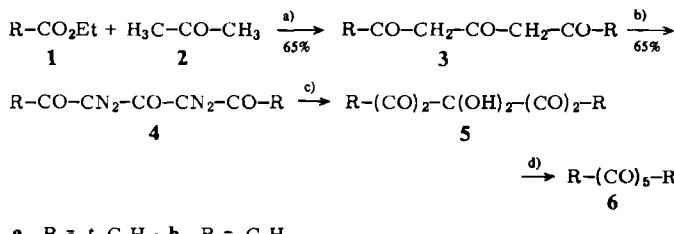
[4] Vgl. J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.

[5] 3 kristallisiert triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a=878.0(5)$, $b=971.2(5)$, $c=1279.2(6)$ pm; $\alpha=99.91(4)$, $\beta=91.33(4)$, $\gamma=104.68(4)$; $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}=1.167 \text{ g/cm}^3$. Sämtliche Atome besetzen die allgemeine Lage der Raumgruppe. Die Struktur wurde aus 4754 unabhängigen Reflexen (davon 4071 beobachtet) über statistische Methoden und Fourier-Synthesen abgeleitet und bis zu $R=0.038$ verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52046, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Vicinale Pentaketone**

*Von Rolf Gleiter, Gerhard Krennrich und Michael Langer
Professor Mordecai B. Rubin
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die kinetische Stabilität nimmt in der Reihe der vicinalen Di-, Tri- und Tetraketone mit zunehmender Zahl der Carbonylgruppen ab. Vicinale Tri- und Tetraketone^[1,2] reagieren bereits leicht mit Wasser und lagern sich in Gegenwart von Basen unter Decarbonylierung um, und vicinale Pentaketone waren bisher unbekannt. Wir berichten nun über die Synthese (Schema 1) und einige Eigenschaften von *t*Bu(CO)₅*t*Bu **6a** und Ph(CO)₅Ph **6b**, den ersten vicinalen Pentaketonen.



Schema 1. a) NaH, Monoglyme; b) p -CH₃-C₆H₄-SO₂N₃/Et₃N, CH₃CN; c) t -C₄H₉-OCl/HCOOH; d) P₂O₅, CHCl₃.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. G. Krennrich,
Dipl.-Chem. M. Langer
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 220, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. P. Kunzemann, M. Rissler und G. Rissmann danken wir für die Aufnahme der Spektren.

2,2,8,8-Tetramethyl-3,5,7-nonantrion **3a** und 1,5-Diphenyl-1,3,5-pantantrion **3b**, beide leicht zugänglich^[3], können in die Bisdiazo-Verbindungen **4a** bzw. **4b**^[4] übergeführt werden, aus denen durch Umsetzung mit *tert*-ButylhyPOCHLORIT in Ameisensäure^[5] direkt die Hydrate der Pentaketone **5a** bzw. **5b** erhalten werden. Diese können zu den tieffarbigen Pentaketonen **6a** bzw. **6b** dehydratisiert werden. Beide Pentaketone reagieren leicht mit *o*-Phenylen-diamin zu den entsprechenden Chinoxalinderivaten **7a** bzw. **7b**.

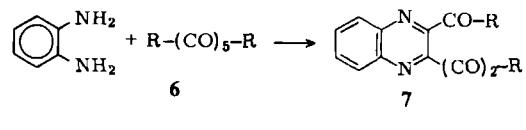


Tabelle 1. Spektroskopische Daten von 4-7 [6]. $^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$: 75.46 MHz, CDCl_3 . UV: CH_2Cl_2 . DMSO = Dimethylsulfoxid.

- 4a:** $\text{Fp} = 60\text{--}61^\circ\text{C}$, gelb; $\text{IR} (\text{KBr})$: $\tilde{\nu} = 2105, 1650 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 195.9$ (s), 177.5 (s), 78.9 (s), 44.8 (s), 26.3 (q); UV : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 381$ (186, sh), 290 (7900, sh), 238 nm (23600)

5a: $\text{Fp} = 64\text{--}65^\circ\text{C}$, gelb; $\text{IR} (\text{KBr})$: $\tilde{\nu} = 3455, 1725, 1700 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.31$ (s, 18 H), 4.76 (br. s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): $\delta = 205.8$ (s), 187.8 (s), 93.6 (s), 42.3 (s), 25.7 (q); UV : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 402$ nm (114)

5b: $\text{Fp} = 110\text{--}113^\circ\text{C}$, gelb; $\text{IR} (\text{KBr})$: $\tilde{\nu} = 3460, 1730, 1718, 1665 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.0$ (2H, $\text{H}_2\text{D}_2\text{br}$), 7.50–7.56 (4H, m), 7.67–7.73 (2H, m), 8.17–8.2 (4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): $\delta = 192.2$ (s), 191.5 (s), 135.6 (d), 132.4 (s), 130.1 (d), 129.5 (d), 95.5 (s); UV/VIS : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 403$ (125), 284 nm (18900)

6a: IR (Film): $\tilde{\nu} = 1734, 1710, 1700 \text{ cm}^{-1}$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 204.9$ (s), 190.7 (s), 182.2 (s), 42.8 (s), 25.1 (q); UV : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 559$ (96), 436 (101), 352 nm (sh, 196)

6b: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 190.1$ (s), 188.4 (s), 182.4 (s), 136.0 (d), 131.3 (s), 130.7 (d), 129.2 (d); UV/VIS : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 547$ (130), 437 nm (154)

7a: $\text{Fp} = 64\text{--}65^\circ\text{C}$, gelb; $\text{IR} (\text{KBr})$: $\tilde{\nu} = 1710, 1695, 1670 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.41$ (s, 9 H), 1.47 (s, 9 H), 7.86–7.98 (m, 2H), 8.18–8.23 (m, 2H); UV : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 425$ (100), 315 nm (7300)

7b: $\text{Fp} = 125\text{--}126^\circ\text{C}$, gelb; $\text{IR} (\text{KBr})$: $\tilde{\nu} = 1710, 1665, 1650 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.45\text{--}7.6$ (m, 4H), 7.6–7.7 (m, 2H), 7.87–8.02 (m, 2H), 8.05–8.2 (m, 4H), 8.2–8.3 (m, 2H); UV : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 402$ (sh, 124), 320 (sh, 9100), 261 nm (43600)

Die wichtigsten spektroskopischen Daten von 4-7 enthalten Tabelle 1. Die elektronischen Eigenschaften der Pentaketone passen zu den Homologen mit weniger CO-Gruppen, wie der Vergleich der Ionisierungsenergien der freien Elektronenpaare, der ersten Reduktionspotentiale und die Lage der ersten Bande der UV/VIS-Spektren der Diphenylketone $\text{Ph}(\text{CO})_x\text{Ph}$ mit $x = 1-5$ zeigt (Tabelle 2). Die ersten Reduktionspotentiale nehmen mit zunehmendem x linear ab, während die ersten Ionisierungsenergien und die

Tabelle 2. Vergleich zwischen den Ionisierungsenergien der freien Elektronenpaare, den ersten Reduktionspotentialen und der Lage der ersten Absorptionsbanden der Diphenylketone $\text{Ph}(\text{CO})\text{Ph}$ mit $x = 1-5$.

Verbindung	$I_{v,j}$ [eV]				$E^{1/2}$ [V] [a]	λ_{max} [nm] (ϵ)	
	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄			
PhCOPh	9.4	—	—	—	—	< -2.0	337 (150) [2a]
Ph(CO) ₂ Ph	9.1	11.1	—	—	—	-1.25	380 (75) [2a]
Ph(CO) ₃ Ph	8.9	10.2	11.6	—	—	-0.88	450 (45) [2a]
Ph(CO) ₄ Ph	8.9	10.2	11.2	11.8	—	-0.52	515 (200) [2a]
Ph(CO) ₅ Ph	8.9	9.9	10.9	11.6	12.0	-0.27	547 (130)

[a] In CH_2Cl_2 mit 0.1 mol/L $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ unter Argon, wobei eine Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, Ag/AgCl in $\text{LiCl}/\text{Ethanol}$ als Referenzelektrode und Pt als Gegenelektrode verwendet wurden. Scangeschwindigkeit 15 mV/s; $\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{Fe}(\text{Cp})_2^+ = +0.4 \text{ eV}$

Lage der ersten Absorptionsbanden zunehmen und einem Grenzwert zustreben.

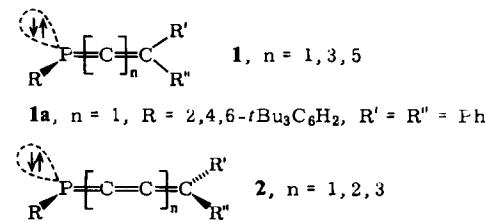
Eingegangen am 2. Juli 1986 [Z 1842]

- [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

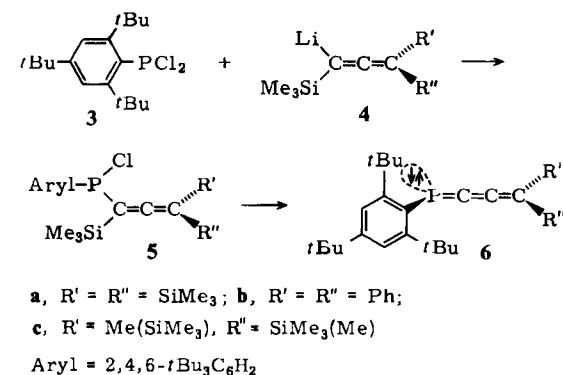
Von Gottfried Märkl*, Hans Sejpka, Stefan Dietl,
Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

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.



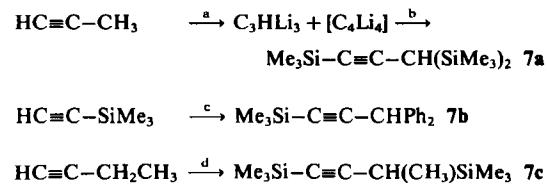
Wie bei den Cumulen en empfiehlt es sich, die Phosphacumulene in die Spezies **1** mit ungerader Anzahl und die Spezies **2** mit gerader Anzahl von Atomen in der Polyenkette einzuteilen. Bei Inversionsstabilität des Phosphors sind die Phosphacumulene **1** mit $R' \neq R''$ chiral; bei den Analoga **2** mit $R' \neq R''$ 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 Dichlorphosphoran **3** bilden sich über die Kupplungsprodukte **5** durch Eliminierung von Trimethylchlorsilan in einer der Peterson-Wittig-Reaktion analogen Umsetzung unmittelbar die 1-Phoshabutatriene **6**.



[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. Sejpka, S. Dietl
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 $nBuLi$ 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) $nBuLi$. b) Me_3SiCl . c) 1. $EtMgBr/CuCl$, 2. Ph_2CHBr . d) 1. $nBuLi$, 2. Me_3SiCl .

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 ^{31}P -Resonanzsignals von **6a**, $R' = R'' = SiMe_3$ ($\delta = +343.3$), entspricht den Werten für Phosphaalkene vom Typ **8**^[6]. Der $\delta(^{31}P)$ -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 $CDCl_3$; 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, $^4J(PH) = 1.08$), $\sigma-tBu$: 1.45 (d, $^5J(PH) = 0.44$), $p-tBu$: 1.32 (s), $E-SiMe_3$: 0.26 (d, $^6J(PH) = 0.97$), $Z-SiMe_3$: -0.13 (s), – ^{31}P -NMR: 343.3. – ^{13}C -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: 114.9 (d, $J = 10.6$), $\sigma-tBu$: 38.2 (s), 33.0 (d, $J = 6.0$), $p-tBu$: 35.0 (s), 31.5 (s), $Z-SiMe_3$: -0.04; $E-SiMe_3$: -1.06 (d, $J = 8.7$). – MS (70 eV): M^{+} , 458 (20%); [$M - {}^0CH_3$] $^{+}$, 443 (10%), $m^* = 428.3$; [$M - {}^0SiMe_3$] $^{+}$, 385 (14%), $m^* = 323.6$; [$M - (SiMe_3)_2C = C = CH^0$] $^{+}$, 275 (100%); [$275 - C_4H_8$] $^{+}$, 219 (14%), $m^* = 174.4$.
6b , 1H -NMR: Ph: 7.10–7.58 (m), Aryl: 7.42 (d, $^4J(PH) = 1.33$), $\sigma-tBu$: 1.60 (d, $^5J(PH) = 1.06$), $p-tBu$: 1.36 (s), – ^{13}C -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; $\sigma-tBu$: 38.2 (s), 33.8 (d, $J = 6.5$), $p-tBu$: 35.0 (s), 31.4 (s). – MS (70 eV): M^{+} , 466 (46%); [$M - C_4H_8$] $^{+}$, 410 (27%); $m^* = 360.7$; [$M - {}^0C_4H_8$] $^{+}$, 409 (29%); [$410 - C_4H_8$] $^{+}$, 354 (30%), $m^* = 305.6$; [$409 - C_4H_8$] $^{+}$, 353 (15%); [$354 - C_4H_8$] $^{+}$, 298 (26%); [$353 - C_4H_8$] $^{+}$, 297 (15%); [$M - Ph_2C = C = CH^0$] $^{+}$, 275 (100%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}(C = C)$: breites Signal bei 1940 cm ⁻¹ (w); das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem von 1a [2]. – UV (n-Hexan): $\lambda_{max} = 412$ nm ($\epsilon = 20200$), 396 (19400), 305 (7000), 268 (19800), 238 (26700) [zum Vergleich: λ_{max} (Tetraphenylbutatrien) = 420 nm].
6c , Ausb. 10%, farbloses Öl. – 1H -NMR: Aryl: 7.37 (d, $^4J(PH) = 0.99$), CH_3 : 1.59 (d, $^5J(PH) = 7.39$), $SiMe_3$: 0.21 (d, $^6J(PH) = 1.04$), $\sigma-tBu$: 1.43 (d, $^7J(PH) = 0.53$), $p-tBu$: 1.31 (s). – ^{31}P -NMR: 332.3. – ^{13}C -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, $^3J(PC) = 9.7$), CH_3 : 5.11 (s), $SiMe_3$: -0.99 (d, $^5J(PC) = 8.5$). – MS (70 eV): M^{+} , 400 (22%); [$M - {}^0CH_3$] $^{+}$, 385 (19%); [$M - {}^0C_4H_8$] $^{+}$, 343 (5%); [$M - {}^0SiMe_3$] $^{+}$, 327 (22%); [$M - Me_3Si(CH_3)C = C = CH^0$] $^{+}$, 276 (21%); [$M - Me_3Si(CH_3)C = C = CH^0$] $^{+}$, 275 (100%); [$276 - {}^0C_4H_8$] $^{+}$, 219 (27%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2095$ cm ⁻¹ (vw).
Z-6c , Ausb. ~1%, farbloses Öl. – 1H -NMR: Aryl: 7.41 (d, $^4J(PH) = 1.31$), CH_3 : 2.16 (d, $^5J(PH) = 13.75$), $SiMe_3$: -0.15 (s), $\sigma-tBu$: 1.45 (d, $^5J(PH) = 2.02$); $p-tBu$: 1.30 (s). – ^{31}P -NMR: 288.6; die <i>E/Z</i> - ^{31}P -NMR-Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 43.7$ ppm entspricht den Befunden an <i>E/Z</i> -isomeren Phosphaalkenen [6].
5b , Ausb. 50%; $F_p = 139$ –140°C (hellgelbe Kristalle aus EtOH). – IR: $\tilde{\nu}(Alken)$: 1885 cm ⁻¹ (s). – ^{31}P -NMR: 73.3. – MS (70 eV): M^{+} , 574 (<1%); [$M - Me_3SiCl$] $^{+}$, 481 (~1%); [$M - Me_3SiCl$] $^{+}$, 466 (<1%); [$Aryl - P - Cl$] $^{+}$, 311 (3%); [$Ph_2C = C = CSiMe_3$] $^{+}$, 263 (100%).