

Notizen

1,1-Dialkenyl- und 1,1-Dialkynyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinine

Karl Dimroth* und Hans Kaletsch

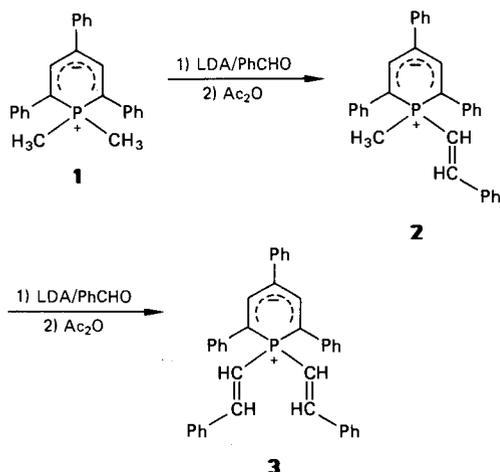
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 9. Februar 1987

1,1-Dialkenyl- und 1,1-Dialkynyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinine

The synthesis of 2,4,6-triphenyl-1,1-bis[2-phenyl-(*E*)-ethenyl]- λ^5 -phosphinine (**3**) by aldol condensation of 1,1-dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinine (**1**) with benzaldehyde is described. 1,1-Dialkynyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinines **4a, b** are prepared from 1,1-dihalo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinines and alkynyllithium. Addition of methylamine to **4a** leads to **5** which with *n*-BuLi affords the spiro derivative **6**.

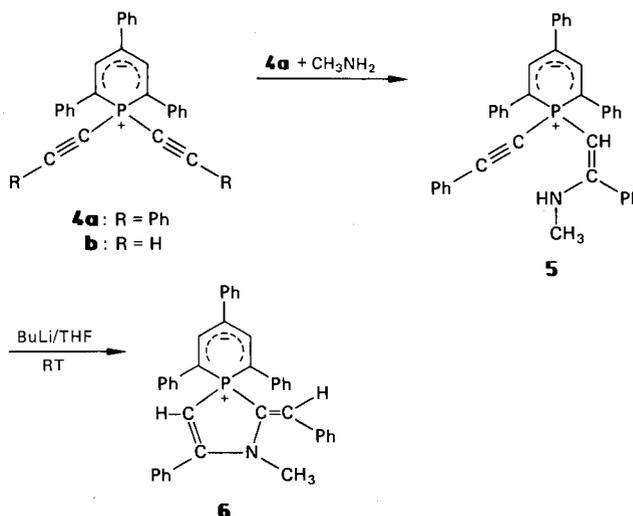
Derivate von λ^5 -Phosphininen mit zwei Alkenyl- oder Alkynylgruppen am Phosphoratom, aus denen man durch Addition geeigneter Verbindungen heterocyclische Spiroderivate erhalten sollte, waren bisher unbekannt. Nachdem wir aus 1-Methyl-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphinin mit *n*-Butyllithium und Benzaldehyd 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphinin und daraus mit Acetanhydrid das 1-(2-Phenylethenyl)-Derivat erhalten konnten¹⁾, haben wir jetzt nach dem gleichen Verfahren in zwei Stufen aus 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinin (**1**) über **2** auch 2,4,6-Triphenyl-1,1-bis[2-phenyl-(*E*)-ethenyl]- λ^5 -phosphinin (**3**) herstellen können.



Der positive Phosphor in dem als über den Ring delokalisiertes Ylid formulierten **1** ermöglicht die Abspaltung eines Protons von einer der Methylgruppen zur Lithiumverbindung, die man auch als doppeltes Ylid-Derivat auffassen kann. Mit Benzaldehyd entsteht zunächst das *O*-Lithiumsalz der 2'-Hydroxy-Verbindung, das beim Erhitzen mit Acetanhydrid in das 2'-Phenyl-(*E*)-ethenyl-Derivat **2** übergeht. Die Wiederholung führt dann zu **3** (32%).

Zur Synthese der 1,1-Dialkynyl-Derivate sind wir vom leicht zugänglichen 1,1-Dichlor (bzw. 1,1-Dibrom)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinin²⁾ ausgegangen. Mit Lithium-phenylacetylid bzw. Lithium-(trimethylsilyl)acetylid erhält man **4a** und **b**. Hier liegen die ³¹P-NMR-Signale bei relativ hohem Feld ($\delta = -46.5$ bzw. -48). Aus

4a erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute mit Methylamin die Additionsverbindung **5**, die mit *n*-Butyllithium in THF bei Raumtemp. 71% des kristallinen Heterospirans **6** bildet, dessen Konstitution sich eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum ergibt.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1-Methyl-2,4,6-triphenyl-1-[2-phenyl-(*E*)-ethenyl]- λ^5 -phosphinin (**2**): Zu 4.6 mmol Lithiumdiisopropylamid in 50 ml THF gibt man bei 0°C innerhalb 45 min 1.42 g (4.0 mmol) 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinin (**1**) in 10 ml THF. Man fügt 0.5 ml Benzaldehyd zu, rührt 30 min, zieht das Lösungsmittel i. Hochvak. ab und kocht 30 min mit 50 ml Acetanhydrid. Nach dem Eindampfen löst man in Benzol, wäscht gründlich mit Wasser und dampft nach dem Trocknen (Na₂SO₄)₄ ein. Aus Aceton/Wasser 700 mg (32%) reine Kristalle **2** vom Schmp. 156°C (Zers.). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 442 (100, M⁺), 427 (65, CH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.63$ (2H, d, ³J_{P-H} = 29.6 Hz, 3/5-H); 7.0–7.5 (21H, m); 6.65 (1H, dd, ³J_{P-H} = 22.1 Hz; ³J_{H-H} = 17.3 Hz; 2'-H-Vinyl); 2.07 (3H, d, ²J_{P-H} = 12.8 Hz). — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = -9.61$.

C₃₂H₂₇O (442.5) Ber. C 86.85 H 6.15 Gef. C 86.84 H 6.18

2,4,6-Triphenyl-1,1-bis[2-phenyl-(*E*)-ethenyl]- λ^5 -phosphinin (**3**): Analog zur Darstellung von **2** werden aus 707 mg **2** mit 0.5 ml Benzaldehyd durch 3stdg. Kochen mit Acetanhydrid 270 mg pulveriges **3** (32%) erhalten, die aus Ethanol/Wasser umgefällt werden. Sie enthalten nach der CH-Analyse 1 mol H₂O. Schmp. ab 70°C (Zers.). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 530 (94, M⁺), 309 (100), 306 (46), 294 (26); hochaufgelöstes MS: C₃₉H₃₁P ber. 530.653, gef. 530.2189. — ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 8.1$ (2H, d, ³J_{P-H} = 30.6 Hz,

3/5-H); 7.6–6.9 (27H, m); 6.7 (2H, dd, $^3J_{P-H} = 20$ Hz; $^3J_{H-H} = 17.4$ Hz, 2'-H-Vinyl). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.3$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (548.7) Ber. C 85.41 H 5.89
Gef. C 85.78 H 6.15

2,4,6-Triphenyl-1,1-bis(2-phenylethynyl)- λ^5 -phosphinin (4a): 673 mg (6.6 mmol) Phenylacetylen werden bei -78°C in 50 ml THF mit 7.3 mmol *n*-Butyllithium (in Hexan) umgesetzt, 1 h bei -20°C gerührt und wieder auf -78°C abgekühlt. Man tropft 1.185 mg (3.0 mmol) 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinin in 10 ml THF zu und rührt über Nacht. Nach dem Eindampfen chromatographiert man in Benzol/Hexan (1:2) über Al_2O_3 (III, neutral) und trennt die vorlaufende rote Zone ab. Nach Umkristallisieren aus Ethanol 590 mg (38%) rote Kristalle vom Schmp. $146-148^\circ\text{C}$. — MS (70 eV): m/z (%) = 526 (3, M^+), 324 (100, 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinin). — IR (KBr): 2170 cm^{-1} (st). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.73$ (2H, d, $^3J_{P-H} = 37.4$ Hz); 7.9–7.1 (25H, m). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -46.5$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{P}$ (526.6) Ber. C 88.94 H 5.17 Gef. C 88.76 H 5.18

1,1-Diethynyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinin (4b): 471 mg (4.8 mmol) (Trimethylsilyl)ethin und 4.8 mmol *n*-Butyllithium (in Hexan) in 10 ml Benzol werden zu 968 mg (2.0 mmol) frisch hergestelltem eisgekühltem 1,1-Dibrom-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinin getropft und über Nacht gerührt, wobei die braune Farbe in Rot übergeht. Mit 20 ml Methanol wird die Trimethylsilylgruppe abgespalten. Man nimmt in Benzol auf, wäscht mit Wasser, trocknet (Na_2SO_4) und dampft ein. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und über Al_2O_3 (II, neutral) chromatographiert. Es verbleiben nach dem Eindampfen und Umfällen aus Aceton/Wasser 120 mg (16%) nicht-kristallisiertes Pulver. — MS (70 eV): m/z (%) = 374 (100, M^+). — IR (KBr): 2060 cm^{-1} (st). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.8$ (2H, d, $^3J_{P-H} = 38.5$ Hz); 7.8–7.0 (15H, m); 2.35 (2H, d, $^3J_{P-H} = 10.9$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -48$.

1-[2-(Methylamino)-2-phenylethenyl]-2,4,6-triphenyl-1-(2-phenylethynyl)- λ^5 -phosphinin (5): In die Lösung von 750 mg **4a** in 50 ml THF leitet man bei 0°C bis zur Sättigung über KOH getrocknetes Methylamin ein, läßt 16 h stehen und dampft i. Vak. ab. Man erhält

nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fast quantitativ das CH_3NH_2 -Additionsprodukt, das aber, auch nach Umlösen aus Ethanol, Aceton/Wasser u. a. oder Chromatographie, bei der Analyse [$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{NP}$ (557.7)] einen etwas zu niedrigen C-Wert, jedoch das richtige Massenspektrum ergibt. — MS (70 eV): m/z (%) = 557 (56, M^+), 324 (100, 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphinin). — IR (KBr): 2180 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$) mst, 3410 (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.55$ (2H, d, $^3J_{P-H} = 34$ Hz); 7.95–6.7 (25H, m), 4.82 (1H, d, $^2J_{P-H} = 13.75$ Hz); 3.16 (1H, NH, m, $^3J_{H-H} = 5.0$ Hz); 2.0 (3H, d, $^3J_{H-H} = 5.0$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -25$.

1,2-Dihydro-1-methyl-2',4',5,6'-tetraphenyl-2-(phenylmethyl)-spiro[3H-1,3 λ^5 -azaphosphol-3,1'- λ^5 -phosphinin] (6): 278 mg (0.5 mmol) **5** werden in 3 ml THF gelöst und 12 h bei Raumtemp. mit 0.55 mmol *n*-Butyllithium gerührt. Man versetzt mit Eis/Wasser, nimmt in Benzol auf, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet (Na_2SO_4) und dampft i. Vak. ab. Nach Umkristallisieren aus THF/ H_2O 200 mg (71%) **6** vom Schmp. $209-211^\circ\text{C}$. — MS (70 eV): m/z (%) = 557 (100, M^+). — IR (KBr): Keine Acetylenbande. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 7.98$ (2H, d, $^3J_{P-H} = 32.2$ Hz); 7.5–6.7 (25H, m); 6.21 (1H, dd, $^3J_{P-H} = 25.6$ Hz; $^5J_{H-H} = 1.3$ Hz); 4.42 (1H, q, $^2J_{P-H} = 20.8$ Hz, $^5J_{H-H} = 1.3$ Hz); 2.35 (3H, s). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.5$.

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{NP}$ (557.7) Ber. C 86.14 H 5.78 N 2.51
Gef. C 85.54 H 5.87 N 2.43

CAS-Registry-Nummern

1: 25959-36-8 / 2: 107914-37-4 / 3: 107914-38-5 / **4a**: 107914-39-6 / **4b**: 107914-42-1 / **5**: 107914-40-9 / **6**: 107914-41-0 / PhCHO: 100-52-7 / PhC \equiv CH: 536-74-3 / $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$: 1066-54-2 / 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin: 40425-71-6 / 1,1-Dibrom-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin: 40425-00-1

¹⁾ K. Dimroth, H. Kaletsch, *Angew. Chem.* **93** (1981) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 871.

²⁾ H. Kanter, W. Mach, K. Dimroth, *Chem. Ber.* **110** (1977) 395.