

DIREKTE BILDUNG VON 2-[9-TRIPTYCYL]1-PHOSPHAETHINEN AUS
TRIPTYCYLCARBONSÄURECHLORIDEN

*
Gottfried Märkl und Hans Sejpka
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg

Summary: The title compounds as the first crystalline, stable phosphacetyne-derivatives, are obtained directly from the corresponding acid-chlorids and tris(trimethylsilyl)phosphine.

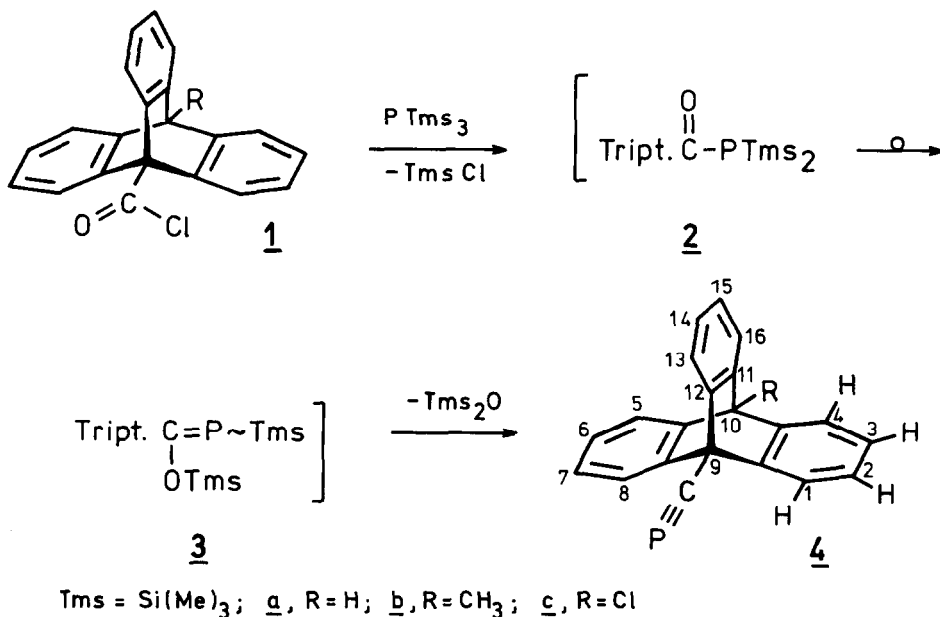
Nach dem 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl- und dem Tris(trimethylsilyl)methylrest^{1,2)} als sperrigen, für die kinetische Stabilisierung von -P=C - und -P=P-Mehrfachbindungen hervorragend geeigneten Substituenten, stellen wir das Triptycyl und substituierte Triptycene als weitere, für die Stabilisierung von Phosphor-Mehrfachbindungssystemen geeignete Substituenten vor.

Als erste Verbindung mit einer Kohlenstoff-Phosphor-Dreifachbindung hatte T.E. Gier bereits 1961 den Grundkörper, das Phosphaacetylen (HP≡P) als eine bis -130 °C stabile, farblose Flüssigkeit beschrieben³⁾.

2-Phenyl-phosphaethin (PhC≡P) ist bei 0 °C bereits relativ stabil ($\tau_{1/2}$ = 7 min)⁴⁾, 2-Trimethylsilyl-phosphaethin (Me₃SiC≡P) besitzt bei Raumtemperatur einen $\tau_{1/2}$ -Wert von 50 min⁵⁾. G. Becker⁶⁾ gelingt schließlich mit dem tert-Butylphosphaethin (farblose Flüssigkeit, Sdp. 61 °C) die Synthese des ersten, bei Raumtemperatur stabilen Phosphaethins durch eine mechanistisch ungeklärte, durch festes KOH katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus 2-tert-Butyl-2-trimethylsilyloxy-1-trimethylsilyl-1-phosphaethin.

Wir berichten hier über die Synthese von 2-[9-Triptycyl]1-phosphaethinen 4, als ersten kristallinen, an der Luft bei Raumtemperatur und unter Schutzgas auch bei höheren Temperaturen stabilen Phosphaethinen.

Im Gegensatz zu sterisch nicht gehinderten Carbonsäurechloriden, die schon bei tiefen Temperaturen (-30 bis -10 °C) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan zu den Acylphosphanen (analog 2) abreagieren, um dann bei höherer Temperatur (etwa 20 °C) zu den Phosphaalkenen (analog 3) umzulagern, reagieren die Triptycyl-1-carbonsäurechloride 1 (1a, Lit.7; 1b, Lit. 8; 1c, Lit.9) selbst bei Raumtemperatur nicht mit $P(\text{SiMe}_3)_3$. Nach 5-tägigem Erhitzen in siedendem Dimethoxyethan, Abziehen des Solvens und Chromatographie an Kieselgel 60 (unter Reinststickstoff) mit Petrolether (40-60 °C) erhält man kristalline Produkte, deren analytische und spektroskopische Daten eindeutig dafür sprechen, daß hier direkt die 2-[9-Triptycyl]1-phosphaethine 4 gebildet wurden (Tab. 1):



In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von 4 werden entsprechend der unsymmetrisch substituierten Triptycenstruktur für die aromatischen Protonen 3 Bandenkomplexe (6H, 3H, 3H) bei 6.75-7.90 ppm beobachtet; 4a, H-10: 5.10 ppm (s); 4c, CH_3 : 2.37 ppm.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von 4 entsprechen die δ -Werte des Methinkohlenstoffes und die P/C-Kopplungskonstanten (Tab.1) den Daten der bekannten Phosphaethine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{P}$: $\delta = 164.9$ (d), $J(\text{C}/\text{P}) = 48.3$ Hz; $\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{P}$: 148.8 (d), 38.5 Hz). Die δ -Werte im ^{31}P -Spektrum (Tab.1) sind offenbar wenig lagekonstant und sehr stark von den Substituenten abhängig ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{P}$, $\delta = -32$ ppm; $\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{P}$, -69 ppm).

Der von Becker im IR-Spektrum von tert-Butylphosphaethin der $\text{C}\equiv\text{P}$ -Valenzschwingung zugewiesenen Bande bei 1533 cm^{-1} (vs) entsprechen bei 4 möglicherweise die Absorptionen bei 1555 cm^{-1} (s bzw. m).

Tab. 1: Physikalische und spektroskopische Daten der Phosphaethine 4

Verb.	Ausb. [%]	^{13}C -NMR ²⁾ (δ , ppm, CDCl_3)	^{31}P -NMR (δ , ppm, C_6D_6 , H_3PO_4 int. Standard)	MS (70 eV) m/z (rel. Int. %)
R 1)	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	-C \equiv P; C-9; C-10; C-12		
<u>4a</u>	12-18	164.6 (d, 46.5 Hz);	-17.52	296, $\text{M}^{+\cdot}$ (99);
H	229-231 (Zers.), aus Nitro- methan	60.1 (d, 18.0 Hz); 53.2 (s); 143.6 (d, 4.9 Hz)		295, $[\text{M}-\cdot\text{H}]^+$, (100); 263, $[\text{M}-\cdot\text{PH}_2]^+$, (17); 253, $[\text{M}-\cdot\text{C}\equiv\text{P}]^+$, (12); 147, $[\text{M}-2\text{H}]^{2+}$ (89).
<u>4b</u>	24-30	165.1 (d, 46.4 Hz);	-17.07	310, $\text{M}^{+\cdot}$ (52);
CH_3	208-210 (Zers.), aus Aceto- nitril	59.8 (d, 18.2 Hz); 48.0 (s); 144.6 (d, 5.3 Hz)		295, $[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^+$ (100); 264, $[\text{M}-\text{H}_2\text{CPH}]^{+\cdot}$ (7); 253, $[\text{M}-\text{HC}_2\text{PH}]^{+\cdot}$ (6); 147.5, $[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^{2+}$ (9).
<u>4c</u>	15-20	163.3 (d, 46.7 Hz);	-14.47	330, $\text{M}^{+\cdot}$ (24);
Cl	236-238 (Zers.), aus Aceto- nitril od. Nitrome- than	59.2 (d, 17.2 Hz); 74.0 (s); 142.1 (d, 4.9 Hz)		295, $[\text{M}-\cdot\text{Cl}]^+$, (83); 294, $[\text{M}-\text{HCl}]^{+\cdot}$, (100); 147, $[\text{M}-\text{HCl}]^{2+}$, (17); 143, $[\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_4]^{+\cdot}$, (10).

1) Für alle Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen vor.

2) Die $J(\text{P}/\text{C})$ -Kopplungen sind in Klammern angegeben.

Die in einer Eintopfreaktion verlaufende, direkte, unkatalysierte Umwandlung der Säurechloride 1 in die Phosphaethine 4 muß ihre Ursache in dem sterisch anspruchsvollen Triptycylrest haben. Ob hierbei tatsächlich die aus den Acylphosphanen 2 entstehenden Phosphaethen-Zwischenstufen 3 durchlaufen werden, ist nicht sicher, da Phenylphosphaethin und Trimethylsilylphosphaethin nur blitzthermolytisch bei 800 °C aus den 3 entsprechenden Phosphaalkenen - unter Eliminierung von Hexamethyldisiloxan - gebildet werden. Untersuchungen zum spektroskopischen Nachweis von 2 bzw. 3 waren in keinem Fall erfolgreich.

LITERATUR

- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4587. A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman, M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5820. M. Yoshifuji, K. Toyata, K. Shibayama, N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 689. R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Winkhaus, F. Knoch, Angew. Chem. 96 (1984) 620; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984); H.H. Karsch, F.H. Köhler und H.-U. Reisacker, Tetrahedron Lett. 1984, 3687.
- [2] C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, Tetrahedron Lett. 23 (1982) 4941; J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J.G. Wolf, *ibid.* 24 (1983) 3625; K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, Z. Chem. 23 (1983) 67.
- [3] T.E. Gier, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 1769.
- [4] R. Appel, G. Maier, H.P. Reisenauer, A. Westerhaus, Angew. Chem. 93 (1981) 215; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20 (1981) 20.
- [5] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. 22 (1981) 2159.
- [6] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. Teil B, 36b (1981) 16.
- [7] P.D. Bartlett, F.D. Greene, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 1088.
- [8] Darstellung aus 9,10-Dichlortriptycen durch Metallierung mit n-BuLi, Umsetzung mit CH₃J, erneute Metallierung mit n-BuLi und Carboxylierung zur 10-Methyl-9-triptycylcarbonsäure, Schmp. 349-350 °C (Ausb. 65 %); Säurechlorid 1b (mit Thionylchlorid), Schmp. 239-240 °C (Ausb. 81 %).
- [9] Darstellung aus 9,10-Dichlortriptycen durch Metallierung mit n-BuLi und Carboxylierung mit Trockeneis, 10-Chlor-9-triptycylcarbonsäure, Schmp. 340-343 °C (Ausb. 79 %); Säurechlorid 1c, Schmp. 236-238 °C (Ausb. 84 %).

(Received in Germany 2 August 1985)