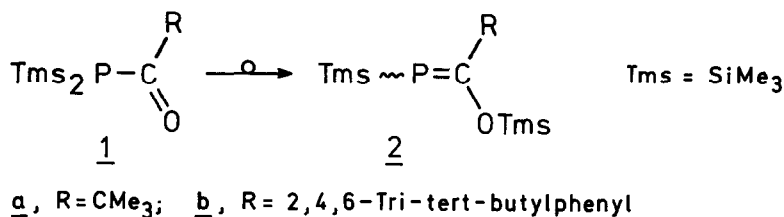


2-(2,4,6-TRI-TERT-BUTYLPHENYL)-1-PHOSPHAETHIN,
 1,4-BIS-(TRIMETHYLSILOXY)-1,4-BIS-(2,4,6-TRI-
 TERT-BUTYLPHENYL)-2,3-DIPHOSPHABUTADIEN ¹⁾

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

Summary: The title compounds are prepared for the first time by reaction of 2,4,6-tri-tert-butyl-benzoylchloride and tris-(trimethylsilyl)-phosphane.

Pivaloylchlorid reagiert unter sehr milden Bedingungen (-10 °C) mit Tris-(trimethylsilyl)-phosphan zum Pivaloylphosphan 1a, das bei 20 °C in das stabile Phosphaalken 2a umlagert ²⁾:

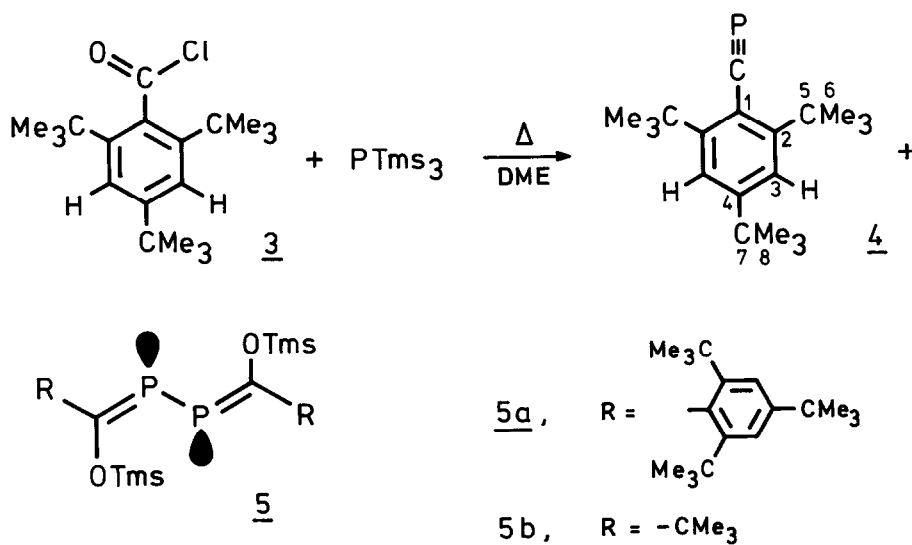


G. Becker konnte zeigen, daß 2, R = CMe₃ bei der Einwirkung von festem KOH in das 2-tert-Butyl-1-phosphaethin (Me₃C-C≡P) - als erstem, bei Raumtemperatur stabilen Vertreter dieser Verbindungsklasse - übergeht ³⁾.

Wir haben kürzlich beschrieben ⁴⁾, daß 9-Triptycylcarbonsäurechloride als Vertreter stark sterisch gehinderter Säurechloride bei Raumtemperatur nicht mehr mit P(SiMe₃)₃ reagieren, in siedendem THF bilden sich unmittelbar die stabilen, kristallinen 2-[9-Triptycyl]-1-phosphaethine.

2,4,6-(Tri-tert-butyl)-benzoylchlorid 3 als ebenfalls stark sterisch gehindertes Carbonsäurechlorid zeigt bei der Umsetzung mit $P(\text{SiMe}_3)_3$ gegenüber dem 9-Triptycylcarbonsäurechlorid ein nochmals abweichendes Verhalten.

Das Säurechlorid 3 reagiert mit $P(\text{SiMe}_3)_3$ bei Raumtemperatur ebenfalls nicht. Nach 5-tägigem Erhitzen in siedendem abs. Dimethoxyethan unter Argonatmosphäre liefert die anschließende Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel mit Petrolether (50-70 °C) zunächst eine farblose, kristalline Verbindung, beim weiteren Eluieren mit Benzol ein gelbes, kristallines Produkt. Nach den analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich hierbei um das Phosphaethin 4 und das 2,3-Diphospha-butadien 5a:



4, farblose Kristalle (aus Nitromethan), Schmp. 127-128 °C, Ausb. (bezogen auf Säurechlorid) 10-15 %.

MS (70 eV); M^+ , $m/z = 288$ (rel. Int. 87 %); $[M-\cdot\text{CH}_3]^+$, 273 (100), $m^* = 258.8$; $[M-\cdot\text{PH}_2]^+$, 255 (8), $m^* = 225.8$; $[M-\cdot\text{CMe}_3]^+$, 231 (26); $[M-\cdot\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 217 (37), $m^* = 172.5$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.30 (s, 9H); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.66 (s, 18H); Phenyl-H: 7.30 (d, $J = 1.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)); CMe_3 , C^5 : 37.03 (s); C^6 : 30.92 (d,

1.77); C^7 : 35.45 (s); C^8 : 31.14 (s); Aryl, C^1 : 124.78 (d, $^2J_{P/C}$ = 22.0 Hz); C^2 : 156.89 (d, 5.79); C^3 : 121.07 (d, 1.48); C^4 : 151.4 (d, 6.33); $C\equiv P$: 168.71 (d, $^1J_{P/C}$ = 53.2 Hz).

^{31}P -NMR (101.25 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4); δ = +34.36 ppm (s).

Das Phosphaethin 4 ist nach den Triptycylphosphaethinen ⁴⁾ und dem Adamantyl-phosphaethin ⁵⁾ ein weiterer stabiler, kristalliner Vertreter dieser Verbindungsklasse. Der $\delta(^{31}P)$ -Wert besitzt im Vergleich zu denen der beschriebenen Phosphaethine (δ = -14 bis -69 ppm) die größte, bisher bekannte Tieffeldverschiebung.

5a, gelbe Nadeln (aus CH_3CN), Schmp. 134-136.5 °C, Ausb. 20-30 %.

MS (70 eV); M^{+} , m/z = 754 (rel. Int. 27 %); $[M-C_4H_8]^+$, 698 (53); $[M-C_4H_9]^+$, 697 (92), m^* = 644.3; $[698-C_4H_8]^+$, 642 (8); $[697-C_4H_8]^+$, 641 (5), m^* = 589.5; $[M/2]^+$, 377 (17); $[M/2-C_4H_8]^+$, 321 (100).

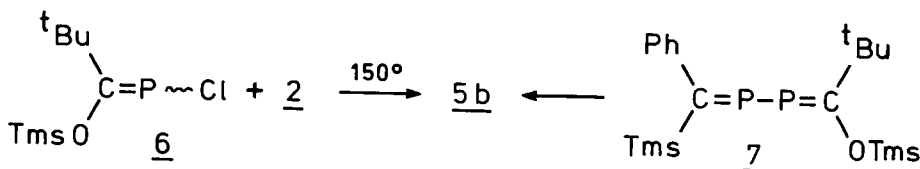
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)); OSiMe₃: 0.46 (s); $C(CH_3)_3$ (p-Stellung): 1.33 (s, 9H); $C(CH_3)_3$ (o-Stellung): 1.53 (s, 18H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)); -OSi(CH₃)₃: δ = -0.20 (pt, $^4J_{P/C}$ + $^5J_{2P/C}$ = 7.30 Hz); CMe₃; C^5 : 38.39 (s); C^6 : 33.92 (s); C^7 : 34.64 (s); C^8 : 31.3 (s); Aryl, C^1 : 146.03 (d, $J_{P/C}$ = 4.63 Hz); C^2 : 148.19 (s); C^3 : 123.46 (s); C^4 : 137.94 (s); $P=C$: 210.04 (pt, $^1J_{P1/C}$ + $^2J_{P2/C}$ = 31.45 Hz).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.25 MHz, $CDCl_3$, H_3PO_4); 196.62 ppm (s, P-P).

UV ($CHCl_3$); λ_{max} = 370 nm (ϵ = 20.400).

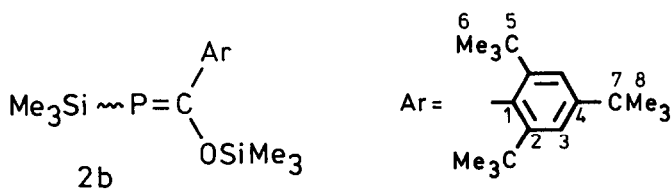
Ein erstes 2,3-Diphosphabutadien (4b) wurde von R. Appel und Mitarb. ⁶⁾ in einer mehrstufigen Synthese durch Umsetzung des Chlorphosphans 6 mit dem Silylphosphaalken 2a dargestellt:



Die für 5b durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte *Z,Z*-Konfiguration ⁵⁾ trifft wegen der sterisch anspruchsvollen Tri-tert-butylphenyl-Reste sicher auch für 5a zu.

Durch Umsetzung von $\text{Ph}(\text{Tms})\text{C}=\text{P}-\text{PTms}_2$ mit Pivaloylchlorid erhielt R. Appel das gemischte Diphosphabutadien 7, das bereits in siedendem Acetonitril zu 5b symmetrisiert ⁷⁾.

Die Frage nach dem Mechanismus der direkten Bildung von 4 und 5a ist offen, wahrscheinlich aber ist das Phosphaalken 2b, das in einigen Ansätzen neben 4 isoliert, aber nicht ganz rein erhalten werden konnte, Zwischenstufe:



2b, Schmp. 108–111 °C (aus CH_3CN).

MS (70 eV); $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 448$ (rel. Int. 1 %); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+\cdot}$, 392 (60 %), $m^* = 343.0$; $[\text{M}-\text{Me}_3\text{SiOC}\equiv\text{P}]^{+\cdot}$, 321 (100 %); $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3]^{+\cdot}$, 147 (10 %).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , δ (ppm)); $\text{P}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 0.27 (d, $^2J_{\text{P/C}} = 17.7$ Hz); $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$: 0.31 (s); CMe_3 , C^5 : 38.43 (s); C^6 : 34.06 (s); C^7 : 34.79 (s); C^8 : 31.38 (s); Aryl, C^1 : 145.8 (d, $J_{\text{P/C}} = 5.94$ Hz); C^2 : 148.8 (s); C^3 : 123.08 (s); C^4 : 140.0 (s); $\text{P}=\text{C}$: 215 (d, $^1J_{\text{P/C}} = 49.9$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , H_3PO_4); $\delta = 165.13$ ppm (s).

LITERATUR:

- [1] Herrn Prof. Dr. H.-J. Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [2] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 66 (1977).
- [3] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. Teil B, 36b, 16 (1981).
- [4] G. Märkl, H. Sejpka, Tetrahedron Lett. 1985, im Druck.
- [5] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, Tetrahedron 1985, im Druck.
- [6] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, Chem. Ber. 116, 938 (1983).
- [7] R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, Chem. Ber. 118, 1352 (1985).

(Received in Germany 23 September 1985)