

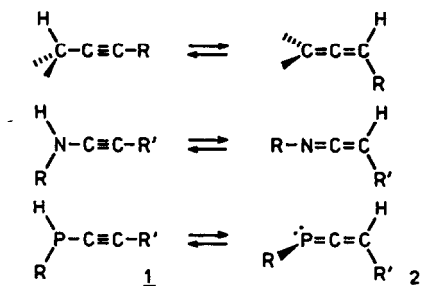
3H-PHOSPHAALLEN - ALKINYL-1H-PHOSPHAN - TAUTOMERE

G. Märkl*, S. Reitinger

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, BRD

Summary: The title compounds are prepared for the first time by reaction of 2,4,6-tris(tert-butyl)phenylchlorophosphane with Li-resp. Mg-acetylides.

Während über die Acetylen/Allen-Tautomerie (Propargylumlagerung) viel gearbeitet wurde [1], liegen über die Aminoacetylen/Ketenimin-Tautomerie wenig Kenntnisse vor [2], über eine 3H-Phosphaallen Alkinyl-1H-phosphan-Tautomerie (1 \rightleftharpoons 2) ist nichts bekannt:

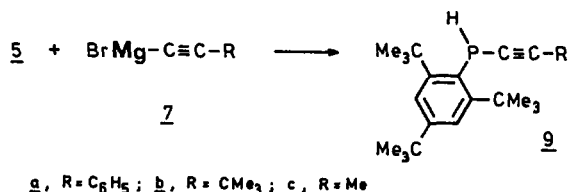


Von den axial-chiralen Phosphakumulenen 3 und den E/Z-isomeren Vertretern 4 sind bislang jeweils nur die Anfangsglieder 3, n = 1 (R' = R'' = C₆H₅) [3] und 4, n = 1 (R' = R'' = C₆H₅, SiMe₃; R' = SiMe₃ (Me), R'' = Me (SiMe₃) [4] beschrieben worden:



R = 2,4,6-Tris(tert-butyl)phenyl

werden ebenso ausschließlich die Alkynyl-1H-phosphate 9 gebildet:



Die Tatsache, daß mit den gegenüber den Lithiumacetyliden 6 wesentlich schwächer basischen Grignardverbindungen 7 ausschließlich die direkten Substitutionsprodukte (9) von 5 entstehen, läßt annehmen, daß die Alkynylphosphate 9 auch bei der Umsetzung von 5 mit 6 zunächst gebildet werden, dann aber basenkatalysiert (RLi) zu den Allenen 8 umlagern.

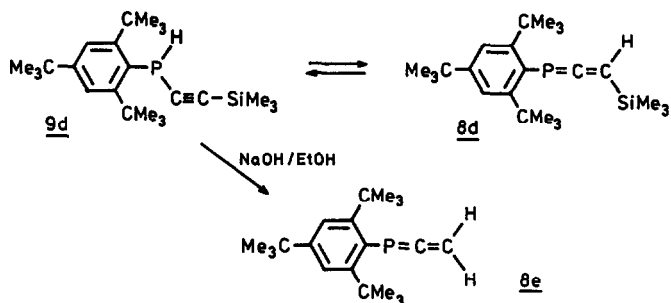
9a, Schmp. 91 - 93.5 °C (gelbe Kristalle); Ausb. 43 %; ¹H-NMR, P-H : 5.76 (d, ¹J(P/H) = 244.6), o-C(CH₃)₃ : 1.67 (s) p-C(CH₃)₃ : 1.26 (s); ¹³C-NMR, C-1 : 88.2 (d, ¹J(P/C) = 22.30), C-2 : 103.4 (s); ³¹P-NMR, δ = -98.2 (d, ¹J(P/H) = 246.2); UV (n-Hexan) : 220 (14.400), 253 (16.300), 262 sh (15.800), 327 sh (1.400). IR, ν (P-H) = 2410, ν (C≡C) = 2090 cm⁻¹.

9b, Schmp. 88.5 - 90 °C (farblose Kristalle); Ausb. 44 %; ¹H-NMR, P-H : 5.92 (d, ¹J(P/H) = 245.0), ≡C-C(CH₃)₃ : 1.01 (s); ¹³C-NMR, C-1 : 76.3 (d, ¹J(P/C) = 18.5), C-2 : 112.6 (d, ²J(P/C) = 1.0); ³¹P-NMR, δ = -98.9 (d, ¹J(P/H) = 244.1); UV (n-Hexan), 218 (15.600), 230 sh (14.900). IR (KBr), ν (P-H) = 2410, ν (C≡C) = 2090.

9c, Schmp. 102.5 - 104 °C (farblose Kristalle); Ausb. 41 %; ¹H-NMR, P-H : 5.97 (dq, ¹J(P/H) = 244.7, ⁵J(H/H) = 2.69), ≡C-CH₃ : 1.34 (dd, ⁴J(P/H) = 1.86, ⁵J(H/H) = 2.75); ¹³C-NMR, C-1 : 76.7 (d, ¹J(P/C) = 16.2), C-2 : 100.2 (s); IR (KBr), ν (P-H) = 2400, ν (C≡C) = 2100.

Daß die Bildung der Allene 8 bzw. Acetylene 9 nicht nur von der Natur des Metalls im Acetylid (6 bzw. 7), sondern auch vom Solvens - und damit von der Solvataion des Acetylids - abhängig ist, zeigt die Umsetzung von 5 mit LiC≡CCMe₃. Während in THF das Allen 8b entsteht, liefert die Umsetzung in Ether ausschließlich das Acetylen 9b.

Bei der Umsetzung von LiC≡C-SiMe₃ mit 5 entsteht auch in THF ausschließlich das Alkin 9d, das sich aber durch MeLi in n-Hexan mit dem Allen 8d äquilibrieren läßt:



9d, Schmp. 91 - 93 °C (farblose Kristalle), Ausb. 42 %; $^1\text{H-NMR}$, P-H : 5.81 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 247.4$), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 0.20 (s); $^{13}\text{C-NMR}$, C-1 : 106.2 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 27.6$), C-2 : 111.3 (s); $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = -97.2$ (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 246.3$); JR (KBr), $\nu(\text{P-H}) = 2400 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2100$;

8d, die Reindarstellung ist bis jetzt nicht gelungen; $^1\text{H-NMR}$, =CH=CH : 5.69 (d, $\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 36.4$), =C-Si(CH₃)₃ : 0.20 (s), o-C(CH₃)₃ : 1.70 (s), p-C(CH₃)₃ : 1.41 (s);

8e, Schmp. 119 - 121 °C (farblose Kristalle); Ausb. 53 %; $^1\text{H-NMR}$, =CH₂ : 5.10 (d, $\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 28.0$); $^{13}\text{C-NMR}$, C-1 : 244.1 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 27.9$), C-2 : 93.2 (d, $^2\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 14.7$); $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = +62.2$ (t, $^3\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 29.1$); UV (n-Hexan), 227 (1.700), 275, sh (1.500);

Durch Entsilylierung von 9d mit 2N-NaOH in MeOH/Ether (Rkt.zeit 30 sec) erhält man den "Grundkörper" der Phosphaallene 8e als stabile, kristalline Verbindung.

- [1] Siehe z.B. H.G. Viehe in "Chemistry of Acetylenes", Verlag Marcel Dekker, New York, 1969, S. 365 - 417;
- [2] Siehe z.B. S.T. Collins, G.C. Pimentel, J. Phys. Chem. 88 (1984) 4258;
- [3] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1984, 1809; R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, Angew. Chem. 96, 620 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 619 (1984)
- [4] G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M.L. Ziegler, Angew. Chem. 98, 1020 (1986), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, (1986).
- [5] M. Yoshifuji, J. Shima, N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981);
- [6] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, Z. anorg. allg. Chem. 488 75 (1982), der hier angegebene Schmp. ist 80 °C;
- [7] J. Escudie, persönliche Mitteilung; der angegebene Schmp. von 167 - 170 °C wurde nicht erreicht.

(Received in Germany 28 October 1987)