

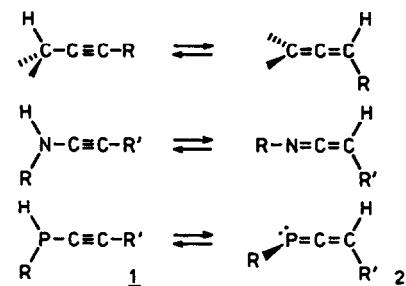
3H-PHOSPHAALEN - ALKINYL-1H-PHOSPHAN - TAUTOMERE

G. Märkl\*, S. Reitinger

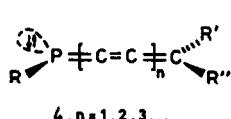
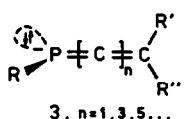
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, BRD

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

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 ≠ 2) ist nichts bekannt:



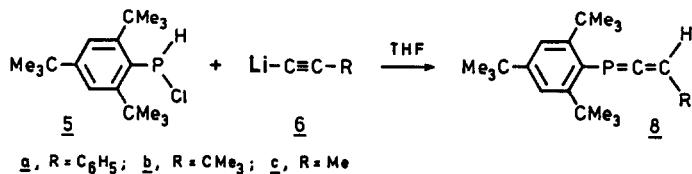
Von den axial-chiralen Phosphakumulen 3 und den E/Z-isomeren Vertretern 4 sind bislang jeweils nur die Anfangsglieder 3, n = 1 (R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [3] und 4, n = 1 (R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiMe<sub>3</sub>; R' = SiMe<sub>3</sub> (Me), R'' = Me (SiMe<sub>3</sub>)) [4] beschrieben worden:



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

Phosphakumulene 3 bzw. 4 mit R (R') = H wurden unseres Wissens bislang ebenfalls nicht dargestellt, so daß das Problem der Tautomerie 1 ≠ 2 offen ist.

Ausgehend vom 2,4,6-Tris(tert-butyl)dichlorphosphan [5] (Schmp. 69-71°C) setzten wir das hieraus durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> erhältliche primäre Phosphan [6] (Schmp. 159-161°C) nach J. Eskudie [7] mit CCl<sub>4</sub>/AIBN zum 2,4,6-Tris(tert-butyl)monochlorphosphan 5 (Schmp. 105-112°C) um. Die Umsetzungen von 5 mit Li-Acetyliden 6 bzw. Alkinyl-Grignardverbindungen 7 führen zu jeweils völlig verschiedenen Ergebnissen. Alle bislang untersuchten Lithiumacetylide 6 (R = Alkyl, Aryl) reagieren mit 5 in Tetrahydrofuran (-78 bis 0 °C) ausschließlich zu den 3H-Phosphaallenen 8



8a, Schmp. 100 - 103 °C (orange Kristalle); Ausb. 37 %; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>); p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.24 ppm (s); o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.72 (d, <sup>5</sup>J(P/H) = 0.59 Hz); =C=CH : 6.59 (d, <sup>3</sup>J(P/H) = 26.97).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C-1 : 240.5 ppm (d, <sup>1</sup>J(P/C) = 25.7 Hz); C-2 : 113.4 (d, <sup>2</sup>J((P/C) = 10.5); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 1 : 10), δ = + 78.64 ppm (d, <sup>3</sup>J(P/H) = 26.6 Hz). UV (n-Hexan), λmax = 222 nm (ε = 17.400), 258 (23.700), 330 sh (1.500).

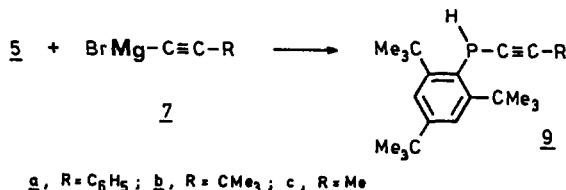
8b, Schmp. 86 - 87.5 °C (farblose Kristalle); Ausb. 35 %, <sup>1</sup>H-NMR, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.24 (s), o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.73 (d, <sup>5</sup>J(P/H) = 0.67), =C=CH : 5.69 (d, <sup>3</sup>J(P/H) = 27.6), =C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 0.89 (s); <sup>13</sup>C-NMR; C-1 : 236.8 (d, J(P/C) = 28.7), C-2 : 122.9 (d, <sup>2</sup>J(P/C) = 12.5); <sup>31</sup>P-NMR, δ = + 77.8 (d, <sup>3</sup>J(P/H) = 28.0); UV (n-Hexan), 222 (21.200), 275 (2.500), 308 sh (740).

8c, Schmp. 69 - 70.5 °C (farblose Kristalle); Ausb. 17 %; <sup>1</sup>H-NMR, =C-CH<sub>3</sub> 1.35 (dd, <sup>3</sup>J(H/H) = 7.37, <sup>4</sup>J (P/H) = 2.62), =C=C-H : 5.44 (dq, <sup>3</sup>J(P/H) = 26.7); <sup>13</sup>C-NMR, C-1 : 240.3 (d, <sup>1</sup>J(P/C) = 27.9), C-2 : 105.7 (d, <sup>2</sup>J(P/C) = 12.5); <sup>31</sup>P-NMR, δ = + 66.6 (d, <sup>3</sup>J(P/H) = 27.9); UV (n-Hexan), 222 (24.300), 300 sh (1100)

In den IR-Spektren von 8 werden in dem für Allene charakterischen Bereich von 1950 cm<sup>-1</sup> keine Absorptionen beobachtet.

Bei der Umsetzung von 5 mit den Alkinyl-Grignardverbindungen 7 in Ether

werden ebenso ausschließlich die Alkinyl-<sup>1</sup>H-phosphane 9 gebildet:



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

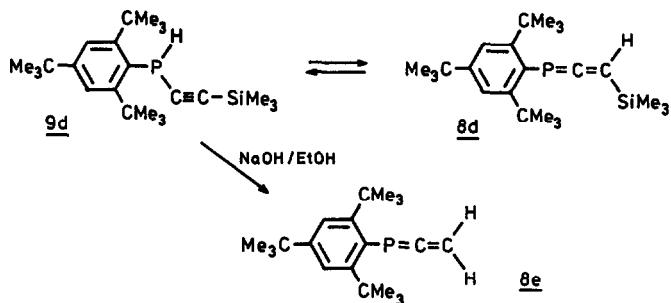
9a, Schmp. 91 - 93.5 °C (gelbe Kristalle); Ausb. 43 %; <sup>1</sup>H-NMR, P-H : 5.76 (d, <sup>1</sup>J(P/H) = 244.6), o-C(CH<sub>3</sub>) : 1.67 (s) p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.26 (s); <sup>13</sup>C-NMR, C-1 : 88.2 (d, <sup>1</sup>J(P/C) = 22.30), C-2 : 103.4 (s); <sup>31</sup>P-NMR, δ = - 98.2 (d, <sup>1</sup>J(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<sup>-1</sup>.

9b, Schmp. 88.5 - 90 °C (farblose Kristalle); Ausb. 44 %; <sup>1</sup>H-NMR, P-H : 5.92 (d, <sup>1</sup>J(P/H) = 245.0), ≡C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.01 (s); <sup>13</sup>C-NMR, C-1 : 76.3 (d, <sup>1</sup>J(P/C) = 18.5), C-2 : 112.6 (d, <sup>2</sup>J(P/C) = 1.0); <sup>31</sup>P-NMR, δ = - 98.9 (d, <sup>1</sup>J(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 %; <sup>1</sup>H-NMR, P-H : 5.97 (dq, <sup>1</sup>J(P/H) = 244.7, <sup>5</sup>J (H/H) = 2.69), ≡C-CH<sub>3</sub> : 1.34 (dd, <sup>4</sup>J(P/H) = 1.86, <sup>5</sup>J (H/H) = 2.75); <sup>13</sup>C-NMR, C-1 : 76.7 (d, <sup>1</sup>J(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 Solvatation des Acetylids - abhängig ist, zeigt die Umsetzung von 5 mit LiC≡C-SiMe<sub>3</sub>. Während in THF das Allen 8b entsteht, liefert die Umsetzung in Ether ausschließlich das Acetylen 9b.

Bei der Umsetzung von LiC≡C-SiMe<sub>3</sub> 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,  $^1\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 246.3$ );  $\text{JR}$  (KBr),  $\nu$  (P-H) = 2400  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C≡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(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 0.20 (s), o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.70 (s), p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 1.41 (s);

8e, Schmp. 119 - 121 °C (farblose Kristalle); Ausb. 53 %;  $^1\text{H-NMR}$ , =CH<sub>2</sub> : 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,  $^3\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 29.1$ );  $\text{UV}$  (n-Hexan), 227 (1.700), 275, sh (1.500);

Durch Entsilyleierung 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.