

PHOSPHAPENTAFULVENE

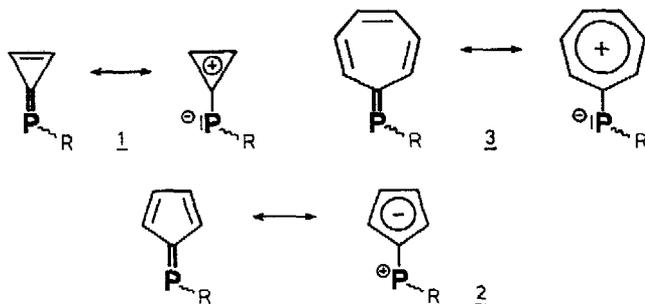
G. Märkl^{*} und K.M. Raab

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

Dibenzo- and benzophosphapentafulvene as well as a phosphapentafulvene-derivative itself have been synthesized by various methods as stable, crystalline, yellow to red compounds.

In den Tria-, Penta- und Heptafulvenen besitzen die dipolaren Cyclopropenyl- und Tropyliumkation- bzw. die Cyclopentadienylanion- Grenzstrukturen erhebliches Gewicht [1].

Für die Phospha-tria-, -penta- und -heptafulvene 1-3 mit exoständigen PC-Doppelbindungen sind entsprechende mesomere Grenzstrukturen zu erwarten, in denen der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor Phosphidanion- bzw. Phospheniumkation-Charakter besitzt:

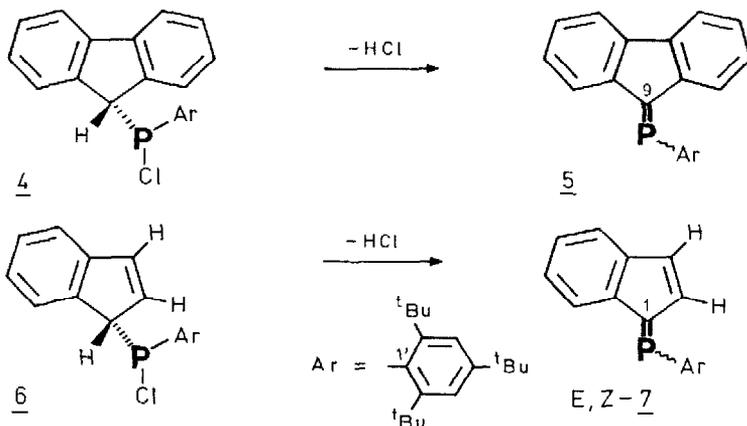


Nachdem M. Regitz und Mitarb. [2] kürzlich ein erstes Derivat von 1 (aus Di-tert-butylcyclopropenon und $\text{LiP}(\text{Tms})\text{R}$, $\text{R}=\text{Tms}$, Mes) beschrieben haben, berichten wir hier über die Synthese von kinetisch stabilisierten ($\text{R}=\text{2,4,6-Tris-tert-butylphenyl}$) Phosphapentafulvenen 2.

Fluorenyllithium und Indenyllithium reagieren bei -78°C in THF oder Diethylether mit ArPCL_2 zu den Chlorphosphanen 4 bzw. 6 (als Nebenprodukt entsteht in beiden Fällen als Ergebnis einer Halogen/Metall-Austauschreaktion das Diphosphen R-P-P-R [3]).

4, Ausb. 60%, farblose Kristalle, Schmp. 147°C (aus Ethanol); MS (70 eV), M^+ , $m/z=476$ (4%); $[\text{ArPCL}]^+$, 311 (100); $[\text{ArP}]^+$, 275 (78); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz), $p\text{-}^t\text{Bu}$: 1.44 (s), $o\text{-}^t\text{Bu}$: bei $T=293\text{ K}$ 2 scharfe Signale bei 1,21

und 1.76 ppm; H-9 : 4.87 (d, J(P/H)= 6.68 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = + 74.9$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), C-9 : 52.8 (d, J(P/C)= 51.1 Hz).

Weg A:

6, Ausb. 71 %, farblose Kristalle, Schmp. 129-131 °C (aus Ethanol); MS, M^+ , $m/z = 426$ (2); $[\text{ArP}^+]$, 311 (100); $[\text{ArP}]^+$, 275 (48); $^1\text{H-NMR}$, $o\text{-}^t\text{Bu}$: bei $T = 253$ K 2 scharfe Signale bei 1.26 und 1.69 ppm; $p\text{-}^t\text{Bu}$: 1.56(s); H-1 : 5.12 (d, J(P/H)= 13.5 Hz).

Die Chlorphosphane zeigen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das Phänomen der sterischen Rotationshinderung (T_c (4) ≈ 312 K (39°C), $\Delta G_c^\ddagger = 61.8$ kJ; T_c (6) ≈ 291 K (18°C), $\Delta G_c^\ddagger = 58.2$ kJ) [4].

Durch $n\text{-BuLi/THF}$ (Reaktionszeit 4h) oder DABCO/Ether (Reaktionszeit 24h) können 4 und 6 zum Dibenzophosphapentafulven 5 bzw. zum Benzophosphapentafulven 7 - stabile, kristalline Verbindungen - dehydrochloriert werden.

5, Ausb. 55%, gelbe Nadeln, Schmp. 238 °C (aus Acetonitril); MS, M^+ , $m/z = 440$ (19); $[\text{Ar-P}]^+$, 275 (100); $^1\text{H-NMR}$, $p\text{-}^t\text{Bu}$: 1.41 (s); $o\text{-}^t\text{Bu}$: 1.45 (d, J(P/H)= 0.64 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = + 225.1$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$, C-9 : 170.3 (d, J(P/C)= 43.1 Hz); C-1' : 134.7 (d, J(P/C)= 57.1 Hz); UV (Ether), $\lambda_{\text{max}} = 239$ nm (25.900), 263 (20.100); 272 (18.700), 362 (9.500) [2].

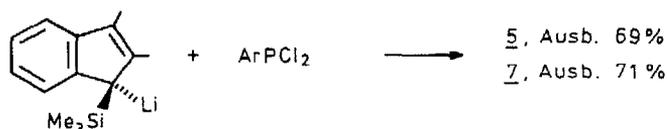
Das 5 entsprechende System für Ar= Mesityl konnten F. Bickelhaupt und Mitarb. [5] zwar in Lösung nachweisen, aber nicht in Substanz isolieren.

7, Ausb. 76%, rote Nadeln (aus Ethanol); Schmp. 131 °C; MS, M^+ , $m/z = 390$ (32); $[\text{ArP}]^+$, 275 (100); $^1\text{H-NMR}$, $p\text{-}^t\text{Bu}$: 1.39 (s); $o\text{-}^t\text{Bu}$: 1.43 (d, J(P/H)= 0.74 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$, E-7 : $\delta = + 280.6$ (70%); Z-7 : $\delta = + 272.9$ (30%); $^{13}\text{C-NMR}$, C-1 : 175.3 (d, J(P/C)= 43.1 Hz); C-1' : 135.8 (d, J(P/C)= 57.1 Hz); UV (Ether), $\lambda_{\text{max}} = 214$ (13.100); 242 (9.800); 292 (8.500); 354 (11.100).

Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ - und dem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von 7 hervorgeht, liegt hier ein E/Z-Isomergemisch vor.

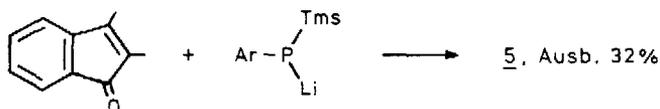
Die benzanellierte Phosphafulvene 5 und 7 sind auch direkt in den der Wittig-Peterson-Olefinierung-analogen Kondensationsreaktionen aus Fluorenon bzw. Indenon und ArP(Li)SiMe_3 (Weg B) sowie aus dem metallierten 9-Trimethylsilylfluoren bzw. -inden und ArPCl_2 (Weg C) zugänglich.

Weg B:



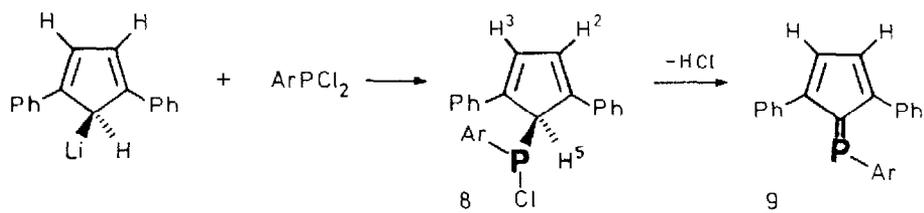
ArP(Li)Tms (aus ArPHTms und MeLi in Ether) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF/Ether mit äquimolaren Mengen Fluorenon (Indenon) umgesetzt (Reaktionszeit 18 h); nach Zugabe von 1.5 Moläquivalenten Trimethylchlorsilan bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ rührt man noch 3 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und arbeitet chromatographisch auf.

Weg C:



9-Trimethylsilylfluoren [6] und 3-Trimethylsilylinden [7] werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit $n\text{-BuLi}$ in THF metalliert, nach Zugabe äquimolarer Mengen ArPCl_2 läßt man auf Raumtemperatur kommen; man läßt noch 72 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ abreagieren und arbeitet chromatographisch auf.

Als erstes nicht benzanellertes Phosphapentafulven gelang die Darstellung des Diphenylderivates 9:



Mit dem aus dem metallierten 1,4-Diphenylcyclopentadien mit ArPCl_2 erhältlichen Chlorphosphan 8 wird durch Dehydrochlorierung mit LDA 9 nur in Spuren erhalten, hier bewährt sich die direkte Umsetzung von 8 mit einem zweiten Mol $n\text{-BuLi}$ in einer Eintopfreaktion (siehe oben).

8. Ausb. 45%, Schmp. 131 °C (aus Ethanol); MS, M^+ , $m/z = 528$ (3); $[Ar-PHCl]^+$, 312 (28); $[ArPH_2]^+$, 278 (13); Ar^+ , 246 [12]; $[Diphenyl-cp]^+$, 218 (12); $[C_4H_9]^+$, 57 (100); ^1H-NMR , H-5 : 5.51 (d, $J(P/H) = 17.7$ Hz); o- tBu : 1.59 (s); p- tBu : 1.35 (s); Phenyl-H, H-2/H-3 : 7.62-7.06 ppm; $^{31}P-NMR$, $\delta = 68.6$ ppm;

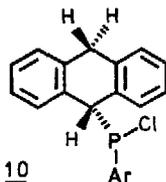
9. Ausb. 32%; Schmp. 155 °C dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln (aus Ethanol); MS, M^+ , $m/z = 492$ (6); $[M-C_4H_9]^+$, 436 (64); $[M-C_4H_9]^+$, 435 (92); $[436-C_4H_9]^+$, 379 (21); $[379-C_4H_9]^+$, 323 (8); $[ArPH_2]^+$, 277 (28); ArP^+ , 275; $[Diphenyl-cp]^+$, 218 (43); ^1H-NMR (C_6D_6), o- tBu : 1.46 (s); p- tBu : 1.36 (s); Ph-H, Ar-H, H-3, H-4 : 5.60 (t, 1H); 6.98 (t, 1H); 7.01 - 7.55 (m, 10H); 7.92 (d, 2H); $^{31}P-NMR$, 321.5 ppm; $^{13}C-NMR$, Diphenyl-cp, C-1 : 182.0 (d), $J(P/C) = 47.5$ Hz; C-3, C-4 : 115.5 (d), $J(P/C) = 12.9$ Hz; UV (Ether), $\lambda_{max} = 233$ (20.900); 277 (28.000); 358 (18.600).

Die ^1H-NMR -Spektren der Phosphapentafulvene 5, 7 und 9 zeigen einige Besonderheiten (Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung von je 2 Protonensignalen), die wahrscheinlich durch die Geometrie der Systeme bedingt sind.

Während der $\delta(^{31})$ -Wert des Dibenzophosphapentafulvens 5 dem entsprechenden offenkettigen Phosphaalken Mes-P=CPh₂ [8] ($\delta = +233$ ppm) entspricht, zeigen die $\delta(^{31})$ -Werte beim Übergang von 5 zum nichtbenzanellierten Phosphapentafulven 9 eine zunehmend ausgeprägte Tieffeldverschiebung (5, $\delta = +225.1$ ppm; 7, $\delta = +280.6$ ppm; 9, $\delta = +321.5$ ppm).

Dieser Befund unterstützt die Annahme, daß - analog den Fulvenen selbst [1] - die in 2 formulierte dipolare Phosphenium-cyclopentadienyliid-Struktur in dieser Reihenfolge an Gewicht gewinnt.

- [1] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus, Liebigs Ann.Chem. 648 (1961) 1;
G. Kresze, H. Goetz, Chem. Ber. 90 (1957) 2161.
[2] E.P.O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, Euechem Conference, Psiblocs, Paris-Palaiseau, 1988.
[3] M. Yoshifuji, J. Shimo, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4587.
[4]



Die Rotationshinderung um die PC-Bindung tritt z. B. auch in dem aus 9-Lithium-9,10-dihydroanthracen und $ArPCl_2$ erhaltenen Chlorphosphan 10 auf, hier wird die Koaleszenztemp. erst bei $T_c = 383$ K (110 °C), $\Delta G_c^* = 76.7$ kJ, beobachtet.

- [5] Th. van der Knaap, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 117 (1984) 915.
[6] H. Gilman, R.A. Benkeser, G.E. Dunn, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1689.
[7] Darstellung analog [6].
[8] Th.C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4886.