

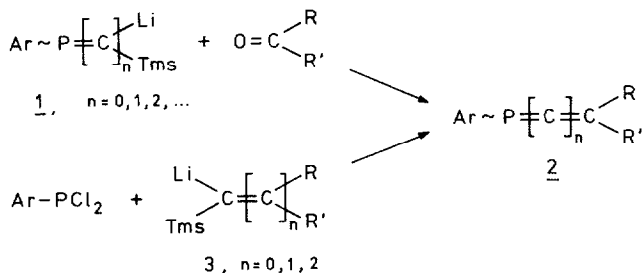
PHOSPHABUTATRIENE  
 1.2-BIS(PHOSPHAALLENYL)CYCLOBUTANE

G. Märkl\* und P. Kreitmeier  
 Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, BRD

Summary: The lithiated secondary aryl-trimethylsilylethynylphosphane (aryl = 2.4.6-tris-tert-butylphenyl) reacts with ketones to give the title compounds.

Die Wittig-Peterson-Kondensation ist eine sehr allgemeine Methode zur Darstellung von Phosphaalkenen und Phosphakumulenen.

Ausgehend von den metallierten Systemen von Typ 1 wurden durch Umsetzung mit Carbonylverbindungen sowohl Phosphaalkene 2, n = 0 (aus 1, n = 0) [1] als auch Phosphaallene 2, n = 1 (aus 1, n = 1) [2] dargestellt (Weg A); mit Ketenen reagiert 1, n = 0 ebenfalls unter Bildung der Phosphaallene [3]:

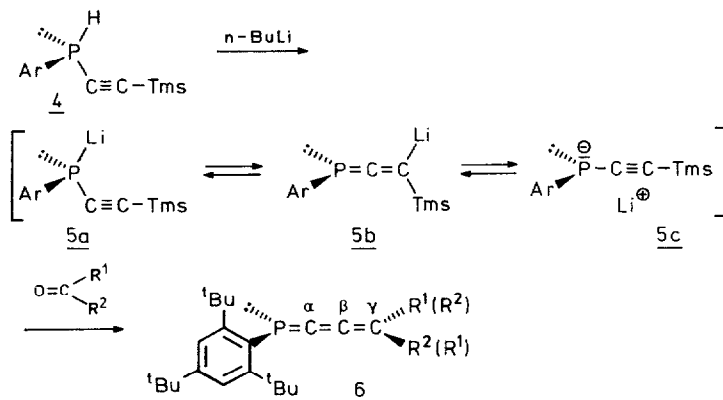


Der umgekehrte Weg der Umsetzung der metallierten Alkene 3 mit Dichlorphosphanen wurde z.B. für die erstmalige Darstellung von Phospha-butatrienen 2, n = 2 (aus 3, n = 2) [4] beschrieben (Weg B).

Die Metallierung des Trimethylsilylethynylphosphans 4 [5] mit n-BuLi liefert 5, dessen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (THF/Toluol d-8 5:1) für das überwiegende Vorliegen des Phosphids 5c spricht (<sup>31</sup>P-NMR : 4 (-50 °C),

$\delta = -101.2$  ppm; 4 + n-BuLi ( $-50$  °C),  $-109.9$  ppm; ( $-20$  °C),  $-109.2$  ppm; ( $+33$  °C),  $-105.7$  ppm); da eine  $^{31}\text{P}/^7\text{Li}$ -Kopplung [6] nicht beobachtet wird, ist 5a auszuschließen, der beobachtete  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert ist auch nicht mit 5b vereinbar.

Zur Darstellung der Phosphabutatriene 6 gibt man die Lösung von 5 in THF bei  $-78$  °C zur THF-Lösung des Ketons, nach 2-stdg. Reaktionszeit versetzt man bei R.T. mit 1 Moläquivalent Trimethylchlorsilan und arbeitet nach 30 min. auf.



6a,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$  [4], Ausb. 70 %, Schmp.  $149-150$  °C, gelbe Nadeln (aus EtOH); Lit. schmp.  $156-157$  °C;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 92.0$  ppm.

6b,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ , Ausb. 64 %, Schmp.  $193-196$  °C (Zers.), gelbe Kristalle (aus Toluol/Acetonitril); MS (70 eV),  $\text{M}^+$ ,  $m/z=500/2$  (20%),  $[\text{M}\cdot\text{CH}_3]^+$ , 485/7 (3%),  $[\text{M}\cdot\text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 444/6 (12%),  $[\text{M}\cdot\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 443/5 (19%),  $[\text{444}\cdot\text{Cl}]^+$ , 409 (10%),  $[\text{ArPH}]^+$ , 277 (20%),  $[\text{ArP}]^+$ , 276 (17%).

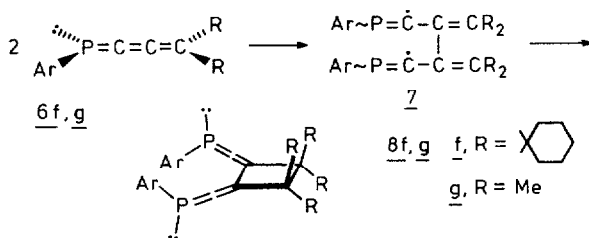
6c,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$ , Ausb. 62 %, orangefarbige Kristalle (aus EtOH), Schmp.  $110-116$  °C (E/Z-Isomerengemisch 1:1); MS (70 eV),  $\text{M}^+$ ,  $m/z=496$  (18%);  $[\text{M}\cdot\text{CH}_3]^+$ , 481 (3 %);  $[\text{M}\cdot\text{OCH}_3]^+$ , 465 (5 %);  $[\text{M}\cdot\text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 440 (12 %);  $[\text{440}\cdot\text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 384 (12 %);  $[\text{384}\cdot\text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 328 (7 %)  $[\text{ArPH}]^+$ , 277 (39 %);  $^{31}\text{P-NMR}$ ,  $\delta=150.6, 149.2$  ppm (E/Z);  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\alpha\text{-C}$ : 178.2, 178.0 (d,  $^1\text{J}(\text{P/C})=25.87$  Hz);  $\beta\text{-C}$ : 163.2, 162.9 (d,  $^2\text{J}(\text{P/C})=35.82$  Hz);  $\gamma\text{-C}$ : 136.8, 136.5 (d,  $^3\text{J}(\text{P/C})=59.05$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{OCH}_3$ : 3.80, 3.87 ppm.

6d,  $\text{R}^1=\text{R}^2=4\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ , Ausb. 57 %, tiefrote Nadeln (aus Acetonitril),

Schmp. 175-179 °C (Zers.); MS (70 eV),  $M^+$ ,  $m/z = 552$  (100 %),  $[C_{19}H_{32}P]^+$ , 291 (24 %)  $[HC\equiv C-C(C_6H_4NMe_2)_2]^+$ , 277 (85 %);  $^{31}P$ -NMR,  $\delta = 123.8$  ppm;  $^{13}C$ -NMR,  $\alpha$ -C : 175.6 ( $^1J(P/C) = 25.8$  Hz);  $\beta$ -C : 157.3 ( $^2J(P/C) = 35.2$  Hz);  $\gamma$ -C : 123.9 ( $^3J(P/C) = 43.8$  Hz).

6e,  $R^1=R^2=$  Adamantyl, Ausb. 48 %, gelbe Kristalle (aus EtOH), Schmp. 124-126 °C; MS (70 eV),  $M^+$ ,  $m/z = 434$  (11%),  $[M\cdot C_4H_9]^+$ , 377 (100 %),  $[377\cdot CH_3]^+$ , 362 (31 %), Adamantyl $^+$ , 134 (13%);  $^{31}P$ -NMR,  $\delta = 119.5$  ppm;  $^{13}C$ -NMR,  $\alpha$ -C : 185.4 (d,  $^1J(P/C) = 21.2$  Hz);  $\beta$ -C : 157.9 (d,  $^2J(P/C) = 26.5$  Hz);  $\gamma$ -C : 135.4 (d,  $^3J(P/C) = 39.1$  Hz).

Die Umsetzung von 5 mit Cyclohexanon liefert ein Dimeres des erwarteten Phosphabutatriens 6f, bei dem es sich nach der Röntgenstrukturanalyse. [7] um das 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutan 8f handelt:



Mit Aceton reagiert 5 ebenfalls direkt zum Dimeren 8g.

8f, Ausb. 58 %, schwach gelbe Kristalle, Schmp. 194 °C (Zers.) (aus Benzol/CH<sub>3</sub>CN); Mol.gew. (osmom.) 761; MS (70 eV),  $M^+$ ,  $m/z = 764$  (6%);  $[M/2]^+$ , 382 (8%);  $[M\cdot Ar]^+$ , 519 (2%);  $[ArH]^+$ , 246 (16%);  $^{31}P$ -NMR,  $\delta = 90.6$  ppm (92%), 89.7 (8%) (E/Z-Gemisch);  $^{13}C$ -NMR,  $\alpha$ -C : 234.9 (dd,  $^1J(P/C) = 25.7$  Hz,  $^4J(P/C) = 2.2$  Hz);  $\beta$ -C : 127.6 (dd,  $^2J(P/C) = 14.0$  Hz,  $^3J(P/C) = 12.5$  Hz).

8g, Ausb. 15%, schwach gelbe Kristalle, Schmp. 184 °C (Zers.) (aus Benzol/CH<sub>3</sub>CN); MS (70 eV),  $M^+$ ,  $m/z = 684$  (6%);  $[M\cdot C_4H_9]^+$ , 627 (18%);  $[M\cdot Ar]^+$ , 519 (2%);  $[M/2]^+$ , 342 (8%);  $^{31}P$ -NMR,  $\delta = +92.0$  ppm (91%), 90.5 (9%);  $^{13}C$ -NMR,  $\alpha$ -C : 233.3 (dd,  $^1J(P/C) = 29.9$  Hz,  $^4J(P/C) = 2.2$  Hz);  $\beta$ -C : 128.2 (dd,  $^2J(P/C) = 14.0$  Hz;  $^3J(P/C) = 14.0$  Hz).

Die Kopf/Kopf-Dimerisierung der Phosphabutatriene 6f, 6g ist - analog den bekannten Allendimerisierungen [8] ein Ergebnis der intermediären Bildung der stabilsten Bis-allylradikale 7. Die Dimerisierung ist

offensichtlich ein Ergebnis der Instabilität des Allenteils in 6, bereits für R = Et (6h) sind die Monomeren 6 kinetisch stabilisiert.

6h, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Et, Ausb. 67 %, gelbes Öl; MS (70 eV), M<sup>+</sup>, m/z = 370 (10 %), [M·CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 355 (48 %), [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 314 (56 %), [314-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 299 (48 %); <sup>31</sup>P-NMR, δ = 119.7 ppm; <sup>13</sup>C-NMR, α-C : 189.7 (d, <sup>1</sup>J(P/C) = 22.9 Hz); β-C : 162.3 (d, <sup>2</sup>J(P/C) = 28.5 Hz); γ-C : 130.6 (d, <sup>3</sup>J(P/C) = 41.1 Hz).

6i, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = i-Prop; Ausb. 62 %, gelbes Öl; MS (70 eV), M<sup>+</sup>, m/z = 398 (19 %), [M·CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 383 (84 %), [M·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 355 (20 %), [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 342 (43 %), [342-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 299 (60 %); <sup>31</sup>P-NMR, δ = 118.5 ppm; <sup>13</sup>C-NMR, α-C : 191.7 (d, <sup>1</sup>J(P/C) = 25.2 Hz); β-C : 160.7 (d, <sup>2</sup>J(P/C) = 19.2 Hz); γ-C : 140.7 (d, <sup>3</sup>J(P/C) = 41.8 Hz);

Die kinetische Stabilität der bis-alkyl-substituierten Vertreter 6h - 6i ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen [4], bei denen die Phosphabutatriene 6, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub> und R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub> ebenfalls als Monomere stabil sind.

- [1] T. van der Does, F. Bickelhaupt, Euechem Conference Psiblocs, August 1988, Paris-Palaiseau Abstracts of Papers; M. Yoshifuji, T. Niitsu, T. Sato, S. Sasaki, N. Inamoto, *ibid.*; M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Chem. Comm.* 1984, 689.
- [2] M. Yoshifuji, S. Sasaki, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 839.
- [3] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibajama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809; siehe auch R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620.
- [4] G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M.L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1020;
- [5] G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 463;
- [6] Für die <sup>31</sup>P/<sup>7</sup>Li-Kopplung werden in der Literatur Werte von 35-55 Hz angegeben (*Methods in Stereochemical Analysis* 8, Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes, J.C. Verkade, L.D. Quin, 1987, VCH Weinheim);
- [7] Über die von M.L. Ziegler, Anorg. Chem. Inst., Univ. Heidelberg durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von 8f wird an anderer Stelle berichtet.
- [8] Siehe z.B. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* Bd. V/2a, Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977; S. 1063, daselbst weitere Literatur.

(Received in Germany 5 May 1989)