

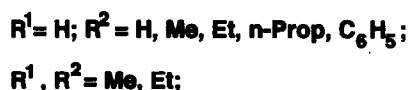
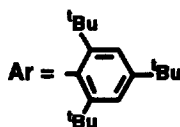
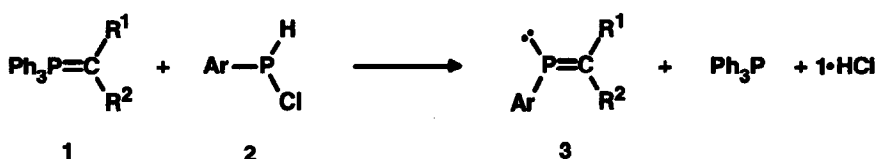
**λ^3 -Phosphaallene und λ^3 -Phosphabutatriene
 durch Umylidierung von λ^5 -Phosphaallenen und λ^5 -Phosphabutatrienen**

G. Märkl, W. Bauer

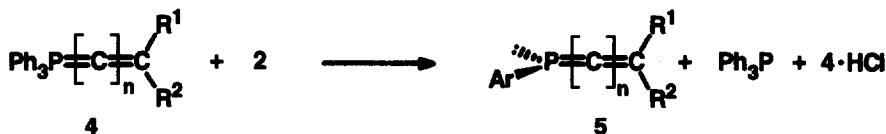
Institut für Organische Chemie der Universität, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Summary: By reaction of λ^5 -phosphabutatrienes (4, n = 2) and λ^5 -phosphaallenes (4, n = 1) with (2,4,6-tri-tert-butyl)phenylmonochlorophosphane 2 the title compounds are formed.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die "Umylidierung" von Triphenylphosphinalkylenen (λ^5 -Phosphaallenen) 1 mit (2,4,6-Tri-tert-butyl)phenylmonochlorophosphan 2 zu λ^3 -Phosphaalkenen 3 ¹⁾:

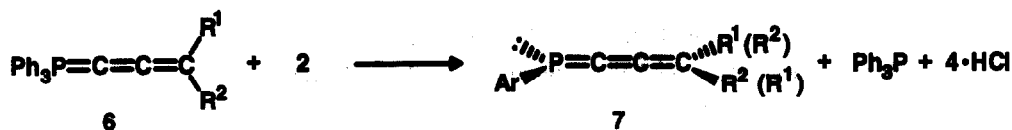


Im Verlauf unserer Untersuchungen über "scope and limitation" dieser neuen λ^3 -Phosphaalken-Synthese und generell über λ^3 -Phosphakumulene ²⁾ können wir zeigen, daß bei den Umsetzungen von λ^5 -Triphenylphosphakumulenen 4 mit 2 in einer der Bildung von 3 analogen Weise die λ^3 -Phosphakumulene 5 gebildet werden:



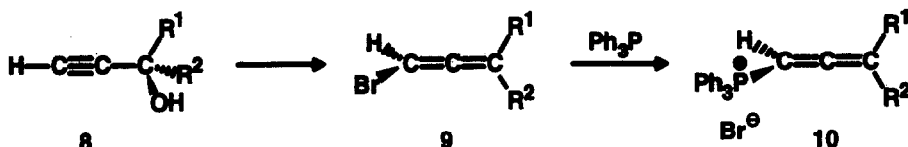
Von den λ^5 -Phosphakumulenen 4, n = 2, sind in der Literatur bislang nur die Diphenyl- λ^5 -phosphabutatriene 6, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ (6-stufige Synthese ³⁾) und - durch Kondensation von Triphenylphosphinmethylen mit den entsprechenden geminalen Dihalogenalkenen - die -M-substituierten Vertreter, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{COOMe}$, $\text{R}^1 = \text{CN}$, $\text{R}^2 = \text{COOMe}$, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Fluorenyliden}$ beschrieben worden ⁴⁾.

Das λ^5 -Phosphabutatrien **6** ($R^1, R^2 = C_6H_5$) reagiert mit dem Monochlorphosphan **2** in THF bei Raumtemperatur zu dem von uns bereits beschriebenen ⁵⁾ Diphenylphosphabutatrien **7a** ($R^1, R^2 = C_6H_5$):



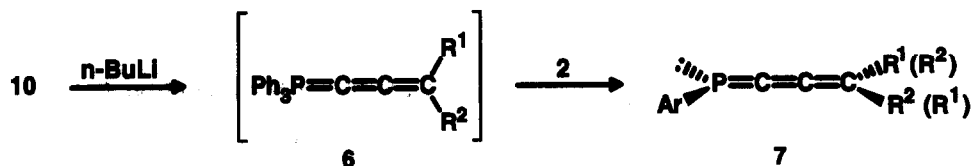
7a, Ausb. 24%; Fp = 148-150 °C (gelbe Nadeln), ³¹P-NMR, $\delta = 158.0$ ppm; MS (70 eV), $m/z = 466$ (M^+ , 24 %), 410 ($[M-C_4H_8]^+$, 20 %), 409 ($[M-C_4H_9]^+$, 25 %), 354 ($[410-C_4H_8]^+$, 25 %); ¹³C-NMR (CDCl₃): 178,69 (d, ¹J(P,C) = 24.55 Hz, C-2), 164,84 (d, ²J(P,C) = 36.82 Hz, C-3), 122,32 (d, ³J(P,C) = 45.77 Hz, C-11); die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Werten ⁵⁾ überein.

In der Folge gelingt es uns, die λ^5 -Phosphabutatriene **6** - im Gegensatz zu der speziellen Synthese von **6a** - generell auf wesentlich einfacheren Wegen darzustellen. Aus den durch Ethinylierung von Carbonylverbindungen leicht zugänglichen Ethinylcarbinolen **8** sind durch Umsetzung mit HBr/NH₄Br/CuBr/Cu die Bromallene **9** ⁶⁾ erhältlich, die sich auf verschiedenen Wegen in die Phosphoniumsalze **10** überführen lassen:



a: $R^1, R^2 = C_6H_5$; b: $R^1, R^2 = Et$; c: $R^1, R^2 = i\text{-Prop}$;

Die Deprotonierung von **10** mit *n*-BuLi zu den λ^5 -Phosphabutatrienen **6** - die nicht in Substanz isoliert wurden - liefert nach Umylidierung mit **2** die λ^3 -Phosphabutatriene **7**:



Im folgenden wird jeweils ein Beispiel für die verschiedenen Methoden zur Darstellung der Phosphoniumsalze **10** bzw. der Ylide **6** aus Triphenylphosphin und **9** beschrieben.

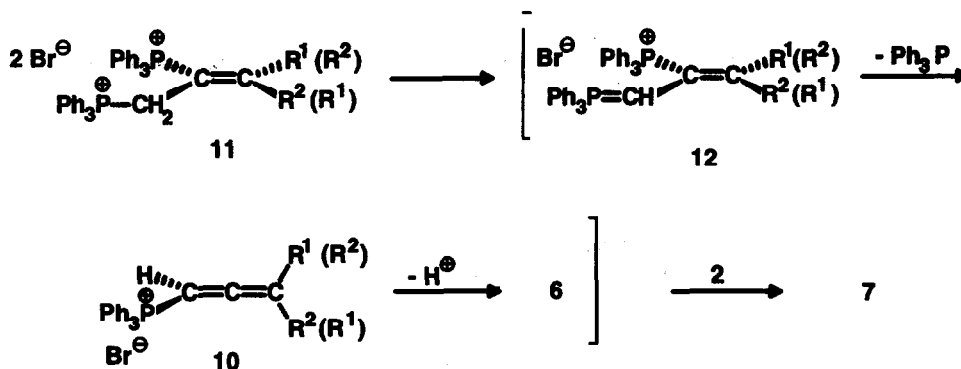
10b, $R^1, R^2 = Et$; **Methode**: Erhitzen von Triphenylphosphin mit **9a** in Benzol im Bombenrohr auf 120° C; Ausb. 25%; Fp = 170-175° C; Bildung des Ylids **6b** mit *n*-BuLi in THF; 4,4-Diethyl-1- λ^3 -phosphabutatrien **7b** ($R^1, R^2 = Et$); Ausb. 32%; gelbes Öl; ³¹P-NMR, $\delta = +119.69$ ppm; MS (70 eV), $m/z = 370$ (M^+ , 10 %), 355 ($[M-CH_3]^+$, 48 %), 314 ($[M-C_4H_8]^+$, 56 %), 313 ($[M-C_4H_9]^+$, 33 %); ¹³C-NMR, 189.67 (d, ¹J(P,C) = 23.88 Hz, C-2), 162.29 (d, ²J(P,C) = 28.53 Hz, C-3), 130.60 (d, ³J(P,C) = 41.13 Hz, C-4).

10c, $R^1, R^2 = i\text{-Prop}$; **Methode**: Umsetzung von **9c** mit Triphenylphosphin in siedendem Acetonitril in Gegenwart von Cu/CuBr ⁸⁾; Ausb. 20%; Fp = 218-220° C; Bildung des Ylids **6c** mit *n*-BuLi in THF; **7c**, $R^1, R^2 = i\text{-Prop}$; Ausb. 53%; schwach gelbes Öl; ³¹P-NMR, $\delta = +118.50$ ppm; MS, $m/z = 398$ (M^+ , 19 %),

383 ([M-CH₃]⁺, 84 %), 355 ([M-C₃H₇]⁺, 20 %), 342 ([M-C₄H₈]⁺, 44 %), 341 ([M-C₄H₉]⁺, 21 %); ¹³C-NMR, 191.67 (d, ¹J(P,C) = 25.21 Hz, C-2), 160.73 (d, ²J(P,C) = 19.19 Hz, C-3), 140.67 (d, ³J(P,C) = 41.80 Hz, C-4);

6a, R¹, R² = C₆H₅; Methode: Reaktion von 9a⁹) mit n-Bu-Li in Gegenwart von Triphenylphosphin (Solvens THF) bei -78 °C; 7a, R¹, R² = C₆H₅; Ausbeute 33 %; Fp = 146-148 °C (Ethanol)⁵).

Bei der Umsetzung der Bromallene 9 mit Triphenylphosphin in Gegenwart von wasserfreiem NiBr₂ bei 130 - 150 °C¹⁰) bilden sich überraschenderweise die Bisphosphoniumsalze 11.



b, R¹ = R² = C₂H₅; d, R¹ (R²) = CH₃, R²(R¹) = C₂H₅

11b, Ausb. 39%; Fp = 192-193 °C (kristallisiert mit 1 Mol EtOH); MS (FAB, PI-LISIMS, CH₂Cl₂/MNBA), 855 ([M²⁺+Br⁻+MNBA]), 700 ([M²⁺+Br⁻]), 619 ([M²⁺+H⁺]), 357 ([M²⁺+PPh₃⁺]). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃), 0.40 ppm (d, J(H,H) = 7.22 Hz, CH₃), 1.23 (d, J(P,H) = 7.01 Hz, CH₃), 2.33 (m, CH₂CH₃), 5.29 (t, J(P,H) = 15.0 Hz, Ph₃P-CH₂-);

³¹P-NMR (CDCl₃/CHCl₃), 19.13 (d, J(P,C) = 10.1 Hz, Ph₃P-CH₂-), 23.88 (d, J(P,C) = 9.96 Hz, Ph₃P-C=);

Die Struktur von 11b wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt¹¹).

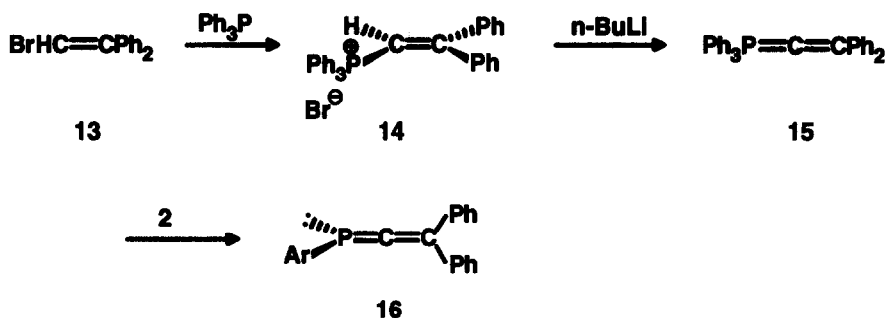
11d, Ausb. 20 %, Fp = 212 - 213 °C (kristallisiert mit 1 Mol EtOH); 11d liegt als E/Z-Isomerengemisch vor (Vhn. 1:2 oder 2:1); MS (FAB, PI-LISIMS), 841 ([M²⁺+ Br⁻ + MNBA]), 686 ([M²⁺+ Br⁻]), 606 ([M²⁺+ H⁺]), 343 ([M²⁺+PPh₃⁺]);

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃), 0.38 (d, J(H,H) = 7.04 Hz, -CH₂CH₃, Hauptprodukt); 1.21 (d, J(P,H) = 7.01 Hz, -CH₂CH₃, Nebenprodukt); 2.49 (m, -CH₂CH₃); 2.04 (m, CH₃, Nebenprodukt); 2.16 (m, CH₃, Hauptprodukt);

³¹P-NMR (CDCl₃/CHCl₃), Hauptprodukt, 18.66 (d, J(P,C) = 7.74, Hz Ph₃P-CH₂-), 23.65 (d, J(P,C) = 10.8 Hz, Ph₃P-C=); Nebenprodukt, 18.58 (d, 7.80 Hz), 24.13 (d, 9.95 Hz).

Die Umsetzung von 11 mit zwei Mol *n*-BuLi liefert über das Ylid 12 und dessen Fragmentierung zu 10 die λ^5 -Phosphabutatriene 6, die mit 2 zu den λ^3 -Phosphabutatrienen (7b, Ausb. 32 %, 7d, Ausb. 26 %) abreagieren.

Von den λ^5 -Phosphaallen 4, $n=1$, sind bislang ebenfalls nur wenige Vertreter bekannt ($R^1, R^2 = C_6H_5$ 12), CF_3 13), OEt 14)). Durch Reaktion von 1-Brom-2,2-diphenylethen 13 mit Triphenylphosphin über die Grignardverbindung ist in mäßigen Ausbeuten das Phosphoniumsalz 14 erhältlich. Die Deprotonierung mit *n*-BuLi in THF zum Ylid 15 und Umsetzung mit 2 liefert auch hier durch Umylidierung das in der Literatur bereits mehrfach beschriebene λ^3 -Phosphaallen 15) 16:



14, Ausb. 14%; Schmp. 207-210 °C; 16, Ausb. 19%; Schmp. 158-160° C; die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben 15) überein.

Literatur

- 1) G. Märkl, W. Bauer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1695.
- 2) G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 463; G. Märkl, P. Kreitmeier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1411; G. Märkl, U. Herold, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2935; G. Märkl, P. Kreitmeier, *ibid.* **1990**, *31*, 3260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *27*, 963; G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4429.
- 3) K. W. Ratts, R. D. Partos, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6112.
- 4) H. J. Bestmann, G. Schmid, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4025.
- 5) G. Märkl, J. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1003.
- 6) S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Wither, P. M. Greaves, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1223.
- 7) G. Märkl, P. Kreitmeier, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3939.
- 8) In Anlehnung an eine Vorschrift zur Darstellung von Allenylammoniumsalzen: G. F. Hennion, C. V. DiGiovanna, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3696.
- 9) Darstellung aus dem Ethinylcarbinol 8a mit PBr_3 bei -30°C, U. Herold, Dissertation, Universität Regensburg **1988**.
- 10) In Anlehnung an eine Vorschrift zur Darstellung von tetraarylsubstituierten Phosphoniumsalzen: L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2782.
- 11) Die Röntgenstrukturanalyse, die freundlicher Weise von H. Nöth durchgeführt wurde, bestätigen die Struktur von 11a eindeutig, die Strukturdaten reichen für eine Veröffentlichung allerdings nicht aus.
- 12) H. Gilman, R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3647.
- 13) G. H. Birum, C. N. Matthews, *Chem. Commun.* **1967**, 137.
- 14) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 367.
- 15) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809; R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619.

(Received in Germany 25 February 1993)