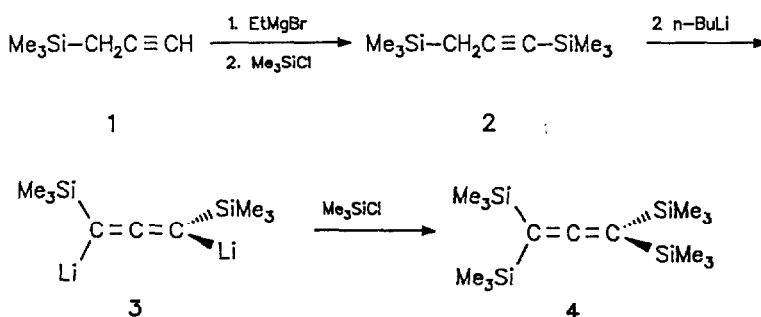


Umsetzung von 1,3-Dilithio-1,3-bis(trimethylsilyl)allen mit Halogenphosphanen - Allenylphosphane - Alkynyl- λ^3 -phosphaalkene - λ^3 -Phosphabutatriene

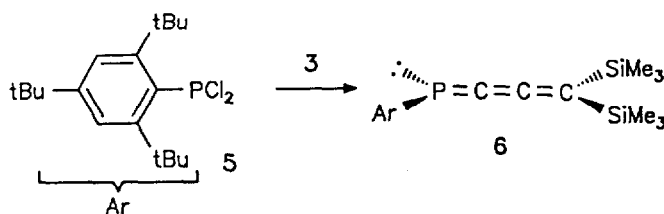
G. Märkl*, S. Pflaum und A. Maack
 Institut für Organische Chemie der Universität, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Summary: The reaction of 1,3-dilithio-1,3-bis(trimethylsilyl)-allene and 1-lithio-1,3-bis(trimethylsilyl)-allene with 2,4,6-tris-tert-butyl-dichlorophosphine yields the title compounds.

Das aus Propargylbromid über 3-Trimethylsilylpropin¹ 1 zugängliche 1,3-Bis(trimethylsilyl)propin² 2 kann mit n-BuLi/THF zweifach zum 1,3-Dilithio-1,3-bis(trimethylsilyl)allen 3 metalliert werden, dessen Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in 65proz. Ausbeute das Tetrakis(trimethylsilyl)allen³ 4 liefert:



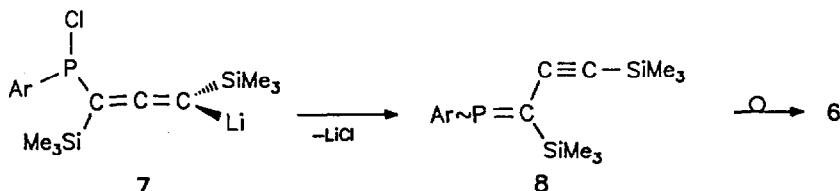
2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyldichlorophosphan (5) reagiert mit 3 überraschenderweise zum **Phosphabutatrien**⁴ 6:



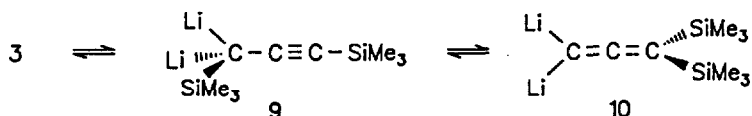
6, Ausb. 26%, viskoses Öl; MS (70 eV), m/z = 458 (M⁺, 20%); 443 ([M-CH₃]⁺, 10%), m* = 428.3; 385 ([M-SiMe₃]⁺, 14%), m* = 323.6; 275 ([M-(Me₃Si)₂C=CH]⁺, 100%);

^{31}P -NMR, $\delta = +343.3$ ppm; IR, 1590 cm^{-1} (ν (C=C)); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3), $\delta = -0.14$ ppm (s, 9H, Z-Si(CH₃)₃); 0.26 (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 0.96$ Hz; E-Si(CH₃)₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3), 167.3 ppm (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 73.9$ Hz, C-2); 106.5 ppm (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 21.8$ Hz, C-3); 114.9 ppm (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 10.6$ Hz, C-4).

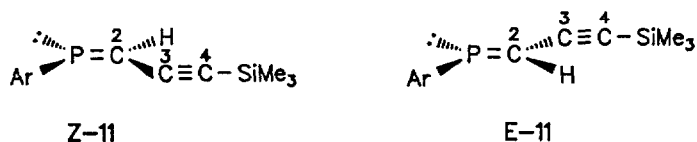
Die Bildung von **6** aus **3** kann so interpretiert werden, daß das primär entstehende Chlorphosphan **7** unter LiCl-Eliminierung in **8** übergeht, das dann in einer 1,3-SiMe₃-Verschiebung zu **6** umlagern muß:



Insbesondere im Hinblick auf SCNF-Kalkulationen zur Stabilität geminaler Dilithiumverbindungen [5] kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß **3**, **9** und **10** miteinander im Gleichgewicht stehen:

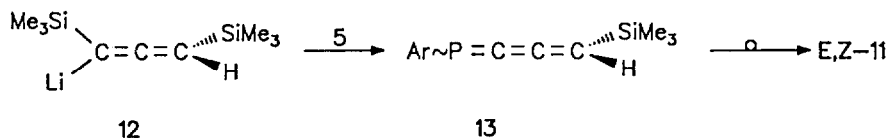


Wenn man **3** zunächst mit 1 Moläquivalent *t*-BuCl und erst dann mit **5** umsetzt, wird ein Gemisch von E- und Z-Trimethylsilylethynyl- λ^3 -phosphaethen **11** isoliert, das chromatographisch (Kieselgel 60/Petrolether (Sdp. 40-60 °C)) getrennt werden kann⁶:

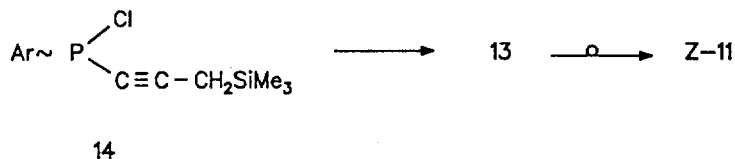


E-11, Schmp. 135-137 °C, Ausb. 34%; ^{31}P -NMR, $\delta = +324.8$ ppm; ^1H -NMR, +0.22 ppm (s, Si(CH₃)₃); 1.33 ppm (s, *p*-tBu); 1.50 ppm (s, *o*-tBu); 7.05 ppm (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 22.9$ Hz, P=CH); ^{13}C -NMR, 151.7 ppm (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 31.1$ Hz, C-2); 105.2 ppm (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 18.4$ Hz, C-3); 107.5 ppm (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 13.6$ Hz, C-4); IR (KBr), 2100 cm^{-1} (ν (C≡C)); **Z-11**; Schmp. 86-88 °C; Ausb. 14%; ^{31}P -NMR, $\delta = +315.2$ ppm; ^1H -NMR, -0.10 ppm (s, Si(CH₃)₃); 1.34 ppm (s, *p*-tBu); 1.50 ppm (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 0.55$ Hz, *o*-tBu); 7.20 ppm (d, $J(\text{P}/\text{H}) = 34.8$ Hz, P=CH-);

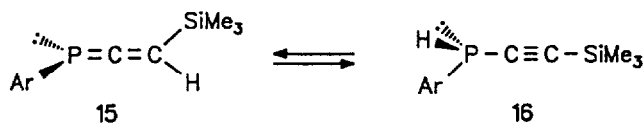
Bei der unter Isobuten-Entwicklung ablaufenden Umsetzung von **3** mit *t*-BuCl bildet sich das Monolithiumallen **12**, dessen Reaktion mit Dichlorphosphan **5** liefert **E-11**, das erwartete Phosphabutatrien **13** muß also einer Propargylumlagerung zu **11** unterliegen:



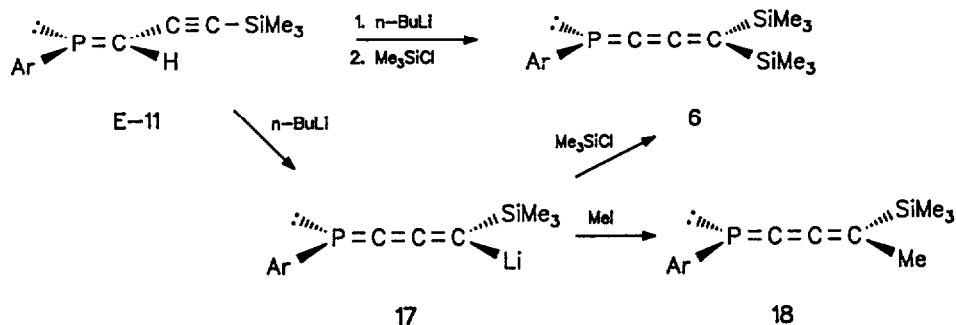
Hierfür spricht auch die Dehydrochlorierung des Chlorphosphans **14** mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2/\text{THF}$, bei der nicht **13**, sondern direkt und ausschließlich **Z-11** in 70-proz. Ausbeute gebildet wird:



Für diese Propargylumlagerung spricht auch das Alkynyl-1H-phosphan/Phosphaallen-Gleichgewicht **15/16**, das ebenfalls auf der Alkinseite liegt:

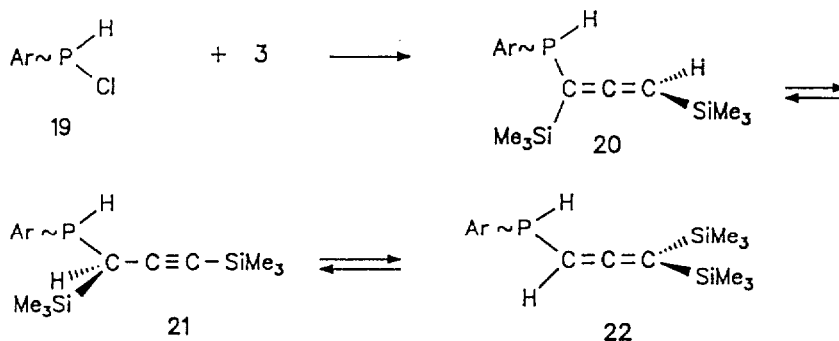


E-11 kann mit $n\text{-BuLi}/\text{THF}$ bei 0°C metalliert werden, die nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan liefert das bekannte Phosphabutatrien **6** (Ausb. 56%):



Die Bildung von **6** aus **E-11** läßt auf **17** als Metallierungs-Zwischenprodukt schließen. Mit MeI entsteht aus **17** - in mäßigen Ausbeuten - **E-Methyl-trimethylsilyl-phosphabutatrien 18**.

Die Umsetzung von **3** mit dem Monochlorphosphan **19** liefert ein chromatographisch auftrennbares Gemisch der Allenyl- und Propargylphosphate **20, 21, 22**, dessen Bildung wiederum mit dem Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 9 \rightleftharpoons 10$ oder mit H- bzw. SiMe_3 -Propargylumlagerungen gedeutet werden kann:



20, schwach gelbes Öl; $^1\text{H-NMR}$, -0.19 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.19 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 4.02 ppm (dd, $^5\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 5.58 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 1.35 \text{ Hz}$, H-4); 5.55 ppm (dd, $^1\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 230.6 \text{ Hz}$; $^5\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 5.60 \text{ Hz}$, P-H); IR (Film), 2390 cm^{-1} ($\nu(\text{P-H})$); 1910 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$);

21, farbloses Öl, FD-MS, $m/z = 460$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3), -0.07 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.18 ppm (d, $\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 0.88 \text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.96 ppm (dd, $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 12.3 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 3.40 \text{ Hz}$, C-H); 4.98 ppm (dd, $^1\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 235.2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 12.3 \text{ Hz}$, P-H); IR (Film), 2420 cm^{-1} ($\nu(\text{P-H})$); 2160 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

22, schwach gelbes Öl; $^1\text{H-NMR}$, -0.08 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.15 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.86 ppm (dd, $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 6.52 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$, H-2); 5.50 ppm (dd, $^1\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 223.1 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 6.54$).

Literatur

1. J. Slutsky, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8678.
2. M. Gaudemar, *Ann. Chim. (Paris)* **1956**, 190; siehe auch: R. West, P.A. Carney, J.C. Mineo, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3788; R. West, G.A. Gornowics, *ibid.* **93** (1971) 1720; P. Bourgeois, G. Merault, *C.R. Acad. Sci.* **273** C (1971) 1720; **274**, C (1972) 1857; M. Laguerre, J. Dunogues, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) C 34; J. Pomet, D. Mesnard, L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 4083; B.J.M. Bennetau, J.P. Donugues, D. Youhouvoulou N' Gabe, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 3813.
3. R. West, P.A. Carney, J.C. Minco, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3788; R. West, P.C. Jones, *ibid.* **91** (1969) 6156.
4. G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1020; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1003.
5. E.D. Jemmis, D. Poppinger, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5796; J.D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley, J.A. Pople, *ibid.* **99** (1977) 6159; J.B. Collins, J.-D. Dill, E.D. Jemmis, Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer, R. Seeger, J.A. Pople, *ibid.* **98** (1976) 5419; W.D. Laidig, H.F. Schaefer III, *ibid.* **101** (1978) 5972; **101** (1979) 7184; A.J. Kos, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J.A. Pople, *ibid.* **103** (1981) 4996; Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer, J.St. Binkley, J.A. Pople, W.L. Jorgensen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3929; Y. Apeloig, T. Clark, A.J. Kos, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982** 448.
6. R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.

(Received in Germany 10 December 1991)