



0040-4039(95)01292-3

**1 $\lambda^3\sigma^2$,6 $\lambda^3\sigma^2$ -Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen
 aus 1,6-Di-H-1,6-diphosphino-2,4-hexadiin**

Gottfried Märkl* und Rüdiger Hennig

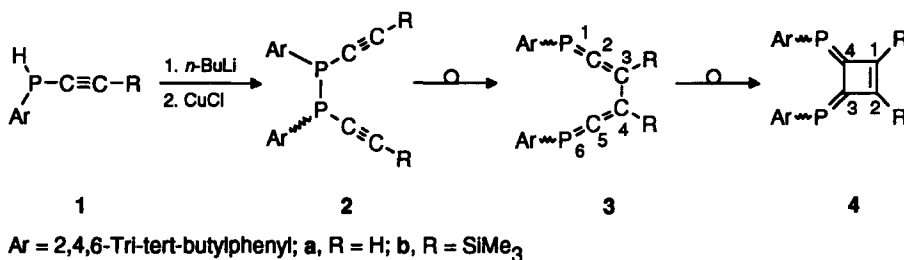
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg

Heinrich Nöth und Martin Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-80333 München

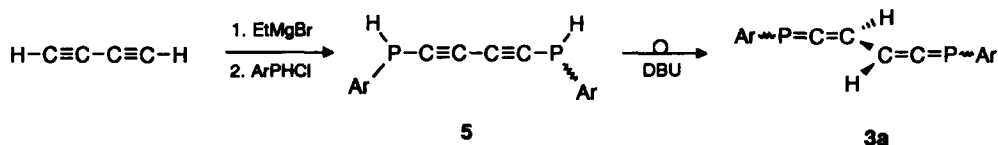
Abstract: 1,6-Di-H-1,6-diphosphino-2,4-hexadiyne **5** undergoes a base-catalyzed heteropropargylic rearrangement to give 1,6-diphosphahexatetraene **3a**, which forms stereo-selective 3,4-diphosphamethylcyclobutene **4a** by valence isomerisation.

Vor kurzem berichteten wir über die oxidative Kupplung der sekundären Alkynylphosphane **1** zu den Diphosphanen **2**, die in Abhängigkeit vom Substituenten R bereits bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen (R = SiMe₃, ^tBu) der Hetero-Cope-Umlagerung zu den Diphosphahexatetraenen **3** unterliegen, die ihrerseits zu den 3,4-Diphosphamethylen-cyclobutenen **4** valenzisomerisieren^{1, 2)}:



Versuche, die "Grundkörper" **2a**, **3a**, **4a** aus **1a** darzustellen, waren nicht erfolgreich. Bei der oxidativen Kupplung von **1a** kann neben überwiegend braunen Zersetzungsprodukten im ³¹P-NMR-Spektrum nur *E,E*-**4a** in 2proz. Anteil nachgewiesen werden. Die Desilylierung von **2b** (R = SiMe₃) mit methanolischer KOH-Lösung bei Raumtemperatur in THF liefert **3a** in 19proz. Ausbeute³⁾.

Wir beschreiben hier die Bildung des 1,6-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraens **3a** durch baseninduzierte Heteropropargylumlagerung von 1,6-Di-H-1,6-diphosphino-2,4-hexadiin (**5**):

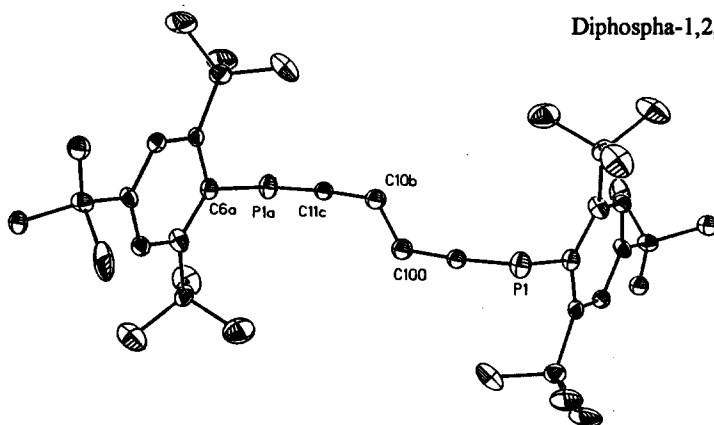


Das Diphosphin **5** ist zugänglich aus Butadiin⁴⁾ (Dehydrochlorierung von 1,4-Dichlorbutin mit KOH/H₂O⁵⁾, Sdp. 10 °C, Ausb. 35 %), das nach Grignardierung mit EtMgBr in THF bei -78 °C mit ArPHCl⁶⁾ umgesetzt wird. Bei sofortiger Aufarbeitung wird **5** in 43proz. Ausb. erhalten⁷⁾.

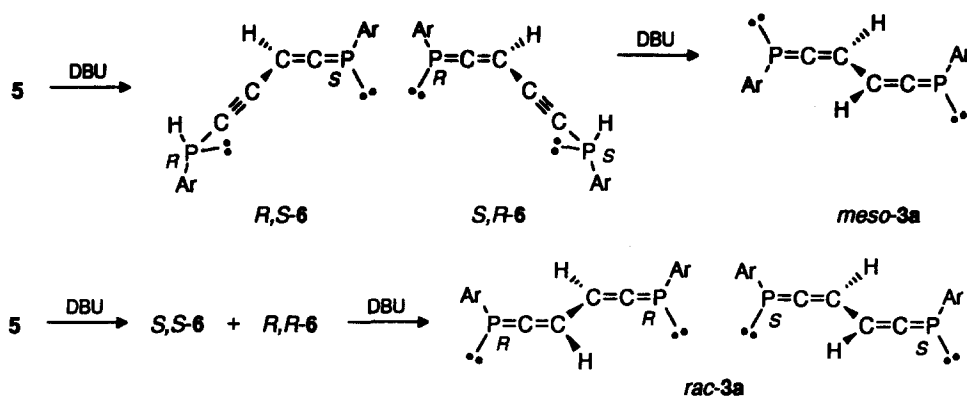
5 (Racemat und *meso*-Verbindung im Verhältnis 1:1): farblose, faserige Nadeln (aus Petrolether/Ethanol), die sich ab 147 °C zersetzen; ³¹P-{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -97.92, -97.95; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.304 (s, p-^tBu), 1.306 (s, p-^tBu), 1.580 (s, o-^tBu), 5.82 (d, ¹J(P,H) = 252.0 Hz, P-H), 7.44, 7.45 (2 Dubletts, ⁴J(P,H) = 2.2 Hz, ⁴J(P,H) = 2.3 Hz, arom H).

Zur 1,3-H-Verschiebung von **5** in **3a** läßt man das 1,6-Diphosphahexadiin **5** in CH₂Cl₂ mit 10 Mol % DBU (1,5-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en) 4.5 h bei -78 °C stehen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur kristallisiert aus dem dunklen Öl beim Versetzen mit wenig Petrolether/Ethanol **6** als schwach gelbes Produkt aus (63 %). Aus einer CHCl₃-Lösung des Rohprodukts scheiden sich beim Einengen farblose Kristalle ab, (Schmp. 195-196 °C) bei denen es sich laut Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ (Abb. 1 zeigt eine Orientierung der an C11, C10 fehlgeordneten C-Kette) um das *meso*-1λ³σ²,6λ³σ²-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen (*meso*-**3a**) handelt, das im Kristall in der *s-trans*-Konformation vorliegt. Aus der Mutterlauge wird nach Chromatographie (Kieselgel/Petrolether) ein gelbes Öl erhalten (färbt sich beim Einengen dunkel), das im wesentlichen aus dem racemischen 1λ³σ²,6λ³σ²-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen (*rac*-**3a**) besteht (12%)⁹⁾.

Abb. 1: Kristallstruktur von *meso*-1λ³σ²,6λ³σ²-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen (**3a**).



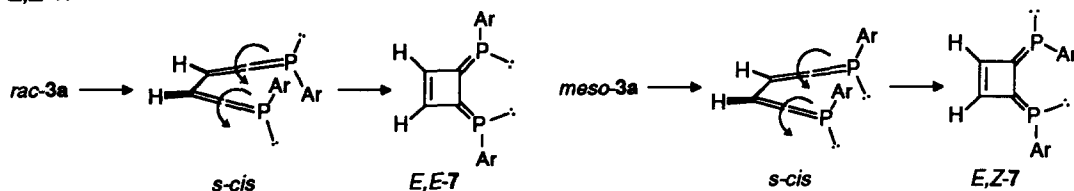
Die ³¹P-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung von **5** bei 25 °C in CDCl₃ (Molverhältnis **5**/DBU = 3:1) zeigt, daß die Bildung von **3a** nach wenigen Minuten vollständig abgelaufen ist. Bei der Umsetzung von **5** mit 10-20 Millimoläquivalenten DBU werden intermediär die Allenine **6** als diastereomere Enantiomerenpaare *S,R*-**6**, *R,S*-**6** (*meso*-**6**) und *R,R*-**6**, *S,S*-**6** (*rac*-**6**) beobachtet. (δ ³¹P(Allenphosphor) = 68.15, 68.38; δ ³¹P(Phosphanphosphor) = -97.33).



meso-3a; $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 69.40; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.32 (s, *p*- $t\text{Bu}$), 1.58 (s, *o*- $t\text{Bu}$), 6.22 (AA'XX'-Spektrum, $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 26.1 Hz, $^4\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 0.4 Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 11.7 Hz, $^5\text{J}(\text{P},\text{P})$ = 4.0 Hz, $=\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 7.40 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 1.7 Hz, arom H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 31.32 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.17 (pt, $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 7.0 Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.98 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.06 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 106.51 (dd, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 15.9 Hz, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 12.8 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{C}$), 122.13 (s, arom- $\text{C}-\text{H}$), 130.14 (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 64.5 Hz, $^6\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 3.0 Hz, arom $\text{C}-\text{P}$), 149.90 (s, arom $\text{C}-\text{p}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 153.51 (s, arom $\text{C}-\text{o}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 241.41 (dd, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 24.1 Hz, $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 3.0 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{C}$).

rac-3a; $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 70.0; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, *p*- $t\text{Bu}$), 1.55 (s, *o*- $t\text{Bu}$), 6.23 (AA'XX'-Spektrum, $^3\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 25.8 Hz, $^4\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 0.7 Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 10.3 Hz, $^5\text{J}(\text{P},\text{P})$ = 0.6 Hz, $=\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 7.36 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H})$ = 1.6 Hz, arom H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 31.28 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.09 (pt, $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 7.6 Hz, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.96 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.07 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 106.67 (dd, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 15.0 Hz, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 11.8 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{C}$), 122.24 (s, arom- $\text{C}-\text{H}$), 130.08 (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 64.1 Hz, $^6\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.6 Hz, arom $\text{C}-\text{P}$), 149.93 (s, arom $\text{C}-\text{p}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 153.45 (m, arom $\text{C}-\text{o}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 241.44 (dd, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 24.6 Hz, $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 4.0 Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{C}$).

Das 1,6-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen **meso-3a** (Schmp. 195–196 °C) ist auch in Lösung relativ stabil. Erst in siedendem Toluol (große Verdünnung, Reaktionszeit 6 h, Lichtausschluß!) unterliegt **meso-3a** quantitativ der konrotatorischen elektrocyclischen Reaktion zum 3,4-Bisphosphiniden-cyclobuten *E,Z*-**7** (bei Raumtemperatur verläuft die Cyclisierung wesentlich langsamer. Nach 43 Tagen sind nur 18 % von **meso-3a** zu *E,Z*-**7** isomerisiert). Die elektrocyclische Reaktion des verunreinigten **rac-3a** liefert unter analogen Reaktionsbedingungen *E,E*-**7**.



Mit den elektrocyclischen Reaktionen von **meso-3a** zu *E,Z*-**7** und **rac-3a** zu *E,E*-**7** ist bewiesen, daß diese Valenzisomerisierungen entsprechend den Woodward-Hoffmann-Regeln verlaufen.

E,Z-7; Schmp. 148–150 °C (Zers.), schwach gelbe Kristalle ³), ³¹P-{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 176.9, 188.7 (2 Dubletts, ³J(P,P) = 11.2 Hz); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28, 1.31 (2 Singulets, *p*-^tBu), 1.34, 1.57 (2 Singulets, *o*-^tBu), 5.93 (m, ³J(H,H) = 2.1 Hz, (*E*) =C-H), 7.11 (m, ³J(H,H) = 2.1 Hz, (*Z*) =C-H), 7.28, 7.36 (2xd, ⁴J(P,H) = 0.7 Hz, ⁴J(P,H) = 1.3 Hz, arom. H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.30, 31.50 (2 Singulets, *p*-C(CH₃)₃), 32.68, 33.79 (2 Dubletts, ⁴J(P,C) = 7.6 Hz, ⁴J(P,C) = 7.1 Hz, *o*-C(CH₃)₃), 34.83, 34.86 (2 Singulets, *p*-C(CH₃)₃), 38.00, 38.03 (2 Singulets, *o*-C(CH₃)₃), 121.07, 121.22 (2 Singulets, arom.-C-H), 134.47, 136.55 (2 Dubletts, ¹J(P,C) = 52.6 Hz, ¹J(P,C) = 60.0 Hz, arom. C-P), 146.87, 146.90 (2xdd, ²J(P,C)) = 41.0 Hz, ³J(P,C) = 20.8 Hz, ²J(P,C) = 36.9 Hz, ³J(P,C) = 23.8 Hz, P=C-C), 149.07, 150.48 (2 Singulets, arom. C-p-C(CH₃)₃), 154.16, 155.13 (s, d, ²J(P,C) = 2.6 Hz, arom. C-o-C(CH₃)₃), 178.31, 181.10 (2xdd, ¹J(P,C) = 57.6 Hz, ²J(P,C) = 18.2 Hz, ¹J(P,C) = 47.5 Hz, ²J(P,C) = 19.5 Hz, P=C-C).

E,E-7; Schmp. 192–194 °C (Zers.), farblose Kristalle, ³¹P-{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 169.8; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, *p*-^tBu), 1.48 (s, *o*-^tBu), 5.81 (s, =C-H), 7.33 (s, arom. H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.33 (s, *p*-C(CH₃)₃), 33.10 (s, *o*-C(CH₃)₃), 34.90 (s, *p*-C(CH₃)₃), 37.86 (s, *o*-C(CH₃)₃), 120.87 (s, arom.-C-H), 135 (m, X-Teil, ABX-Spektrum, arom C-P), 146.78 (m, X-Teil, ABX-Spektrum, P=C-C), 149.35 (s, arom C-p-C(CH₃)₃), 154.74 (m, arom C-o-C(CH₃)₃), 182.19 (X-Teil, ABX-Spektrum, P=C-C).

Literatur

1. G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 958; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 1990, 29, 927. 2. siehe auch: M. Yoshifuji, K. Toyota, M. Murayama, H. Yoshimura, A. Okamoto, K. Hirotsu, S. Nagase, *Chem. Lett.* 1990, 2195. R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* 1987, 120, 125; Dissertation R. Hennig, Universität Regensburg 1994. 3. K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifuji, S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, 65, 2297–2299; die Autoren beschreiben die Desilylierung von 2b zu 3b mit K₂CO₃ / MeOH in 6-proz. Ausb. 4. L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 179. 5. U. Niedballa in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Band V/2a* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, 1977, S. 922. 6. C. Couret, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* 1986, 5, 113; S. Reithinger, Dissertation 1990, Universität Regensburg. 7. P. Kreitmeier, Dissertation Universität Regensburg 1990. 8. C₄₀ H₆₀ P₂, Molmasse 602.82, monoklin, a = 10.554(2), b = 10.929(2), c = 16.711(4) Å, α = 90.00, β = 90.03(2), γ = 90.00°; V = 1927.5(7) Å³; Z = 2; d = 1.035 g/cm³, μ = 0.137 mm⁻¹; F(000) = 656; ω-Scan, 2θ = 2.44 – 48.00°; Index ranges -11 < h < 12, 0 < k < 12, -1 < l < 19; gemessene Reflexe 3433, davon 2976 unabhängig, 1810 beobachtete Reflexe (F > 4σ(F)); Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus), Verfeinerung mit SHELX 93 mit F²; Gewichtsschema w⁻¹ = σ²F_o + (0.0784P)² + 0.7178P, P = (F_o² + 2F_c²)/3; Daten: Parameter = 12.6 : 1 (7.7 : 1 [F > 4σ(F)]); R₁ = 0.0576, wR₂ = 0.1397; GOOF = 1.032. Die untersuchten Kristalle waren verzwilligt. In die Verfeinerung wurde die Rotationsfehlordnung der tert-Butylgruppen sowie die Fehlordnung der zentralen 4 C-Atome der Kohlenstoffkette (C10a; C10b; C100, C10) mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 miteinbezogen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind im Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer (CSD-58996), der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. 9. Neben der zweifachen 1,3-H-Verschiebung von 5 zu 3 entsteht in ca. 13-proz. Ausb. ein Gemisch der 1λ³σ², 6λ³σ²-Diphospha-1,2,3,5-hexatetraene (Ar – P = C = C = CH – CH = P – Ar) als Ergebnis einer 1,5H- und einer 1,3H-Verschiebung (δ(³¹P) = 297.6 (s), 307.8 (d, J(P/P) = 69.4 Hz), 311.7 (d, J(P/P) = 69.4 Hz), 312.9 (s)).