

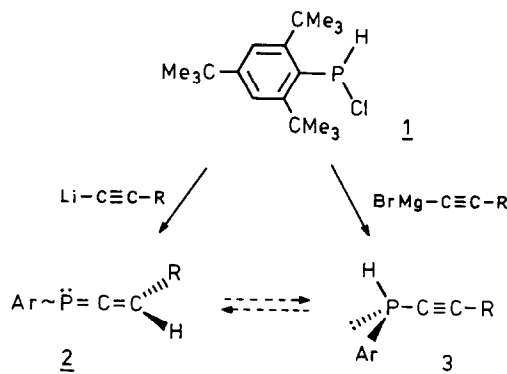
1-PHOSPHA-1,2-BUTADIENE - 1-PHOSPHA- 1,2,3-BUTATRIENE

G. Märkl* und U. Herold

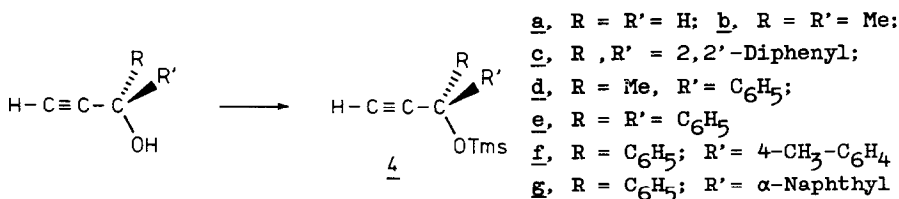
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, BRD

Summary: By reaction of 2,4,6-tris-(tert-butyl)-phenylchlorophosphine (1) with 1-lithium-3R,3R',3-trimethylsiloxy-1-propynes (4) 4-trimethylsiloxy- and 4-hydroxy-1-phospha-1,2-butadienes (6, 7) as well as 1-phosphabutatrienes (8) are formed.

Vor kurzem berichteten wir über die Umsetzung von 2,4,6-Tri-(tert-butyl)-phenylchlorophosphan 1 mit Lithiumacetylid zu den Phosphaallenen 2 und mit den entsprechenden Alkynyl-Grignard-Verbindungen, die ausschließlich zu den Alkynylphosphanen 3 führt [1]:



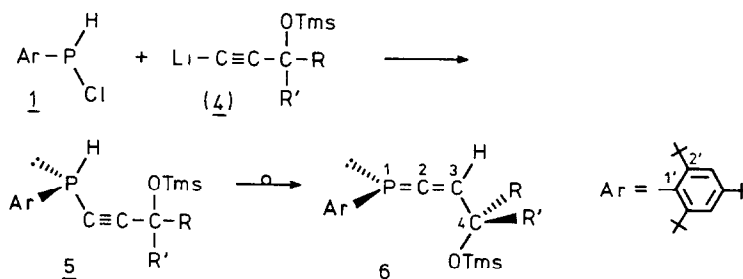
Wir können nunmehr zeigen, daß die Umsetzungen der Lithium-Acetylide der 3R,3R'-3-Trimethylsiloxy-1-propine 4 mit 1 ein noch vielfältigeres Erscheinungsbild zeigen.



(Die Propine 4 sind aus den entsprechenden Alkinolen durch Umsetzung mit Hexamethyldisilazan/Trimethylchlorsilan/n-Hexan [2] bzw. Imidazol-/Trimethylchlorsilan/DMF [3] als Silylierungsmittel glatt zugänglich.)

Umsetzung von 1 mit den Lithiumacetyliden von 4a - 4d

Die aus 4a - 4d durch Metallierung mit n-BuLi in THF bei -78 °C erhältlichen Lithiumacetylide reagieren mit 1 (Zutropfen bei -78 °C → R.T. → siedendes THF (2h)) in Analogie zu den oben beschriebenen Umsetzungen [1] direkt zu den Phosphaallenen 6a - 6d; die primär zu erwartenden 1-H-1-Phosphaalkine 5 werden unter den Reaktionsbedingungen offenbar quantitativ zu den Allenen 6 umgelagert:



Aus den intensiv farbigen Reaktionsgemischen lassen sich die Allene 6 durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Petrolether (Sdp. 40-60 °C) /Benzol 4:1) abtrennen.

6a, Farbloses, luftstables Öl; MS (70eV), $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 404$ (2%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+\cdot}$, 348 (14); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 347 (27); $[\text{Ar}-\text{P}=\text{C}=\text{CH}]^{+\cdot}$, 301 (2); $[\text{348}-\text{SiMe}_3]^{+}$, 275 (7); $[\text{348}-\text{Me}_3\text{SiOH}]^{+}$, 258 (27); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3), $\delta = +68.9$ ppm (d, $^3\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 26.4$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), H-3: 5.75 ppm (ddd, $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 14.33$, -0.84 Hz, $^3\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 26.5$ Hz; CH_2 : 4.15 (ddd, $^2\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 12.54$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = -0.84$ Hz, $^4\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 2.28$ Hz; 4.25 (ddd, $^3\text{J}(\text{H}/\text{H}) = 14.33$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), C-3: 110.6 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 13.28$ Hz), C-2: 237.0 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 27.20$ Hz); C-1': 130.8 (d, $^1\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 61.03$ Hz); C-2': 153.6 (d, $^2\text{J}(\text{P}/\text{C}) = 2.20$ Hz);

UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 220$ nm ($\epsilon = 35.500$), 280 (sh, 3.200), 305 (sh, 1450).

6b, Farbloses, luftstables Öl; MS (70eV), $\text{M}^{+\cdot}$; $m/z = 432$ (2%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+\cdot}$, 376 (16); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 375 (44); $[\text{376}-\text{SiMe}_3]^{+}$, 303 (6); $[\text{Yosh}-\text{P}=\text{C}=\text{CH}]^{+\cdot}$, 301 (3); $[\text{376}-\text{Me}_3\text{SiOH}]^{+\cdot}$, 286 (10); $[\text{375}-\text{Me}_3\text{SiOH}]^{+}$, 285 (10); $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = +77.6$ ppm (d, $^3\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 27.0$ Hz); $^1\text{H-NMR}$, CH_3 : 1.35 (s); CH_2 : 1.37 (s), H-3: 5.82 (d, $^3\text{J}(\text{P}/\text{H}) = 27.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$, C-3: 119.9

(d, $^2J(P/C) = 13.97$);

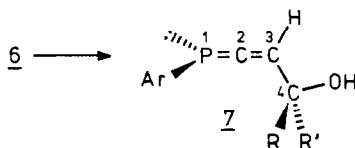
C-2: 235.6 (d, $^1J(P/C) = 23.67$); C-1': 131.0 (d, $^1J(P/C) = 61.77$); C-2': 154.1 (d, $^2J(P/C) = 2.94$); UV: $\lambda_{\max} = 220$ (51.300); 280 (sh, 3.700); 310 (sh, 1.400).

6c, schwach gelbe Kristalle, luftstabil; Schmp. 54–56 °C (aus EtOH), MS, M^+ , $m/z = 554$ (7.5); $[M-C_4H_8]^+$, 498 (70); $[M-C_4H_9]^+$, 497 (72); $[498-Me_3SiOH]^+$, 408 (7.5); $[C_{13}H_8OSiMe_3]^+$, 253 (100); $[Yosh-P=C=CH]^+$, 301 (5); ^{31}P -NMR, $\delta = +82.3$ ppm (d, $^3J(P/H) = 27.03$); 1H -NMR, H-3: 5.87 (d, $^3J(P/H) = 27.12$); ^{13}C -NMR, C-3: 116.6 (d, $^2J(P/C) = 12.50$); C-2: 236.7 (d, $^1J(P/C) = 26.47$); C-1': 130.0 (d, $^1J(P/C) = 61.40$); C-2': 153.9 (d, $^2J(P/C) = 2.94$); UV: $\lambda_{\max} = 230$ nm (123.000), 215 (sh, 100.000), 270 (sh, 39.800), 307 (sh, 10.000).

6d, Farblose, luftstabile Nadeln, Schmp. 108–110 °C (aus EtOH/Ether); MS, M^+ , $m/z = 494$ (2); $[M-C_4H_8]^+$, 438 (13); $[M-C_4H_9]^+$, 437 (29); $[437-Me_3SiOH]^+$, 347 (16); $[Ar-P=C=CH]^+$, 301 (3); $[Ph(Me)C-OSiMe_3]^+$, 193 (100); ^{31}P -NMR, $\delta = +80.2$ ppm (d, $^3J(P/H) = 26.28$); 1H -NMR, CH_3 : 1.54 (s); H-3: 5.81 (d, $^3J(P/H) = 26.46$); ^{13}C -NMR, C-3: 118.9 (d, $^2J(P/C) = 13.97$); C-2: 236.4 (d, $^1J(P/C) = 29.41$); C-1': 130.7 (d, $^1J(P/C) = 61.0$); C-2': 154.3 (d, $^2J(P/C) = 2.20$); UV: $\lambda_{\max} = 227$ nm (43.300), 215 (sh, 40.700), 285 (sh, 5.000), 310 (sh, 2.500).

Die Phosphaallene 6 sind axial-chiral und liegen als Racemate vor, bei 6d, 6f und 6g mit chiralem C-4 zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren das Vorliegen von Diastereomerenmischungen (6d, $\delta = +80.2$ (d, $^3J(P/H) = 26.28$ Hz), $\delta = 79.46$ (d, $^3J(P/H) = 25.51$ Hz); 6f, $\delta = 80.04$ (d, 15.00 Hz), $\delta = 80.19$ (d, 15.10 Hz); 6g, $\delta = 80.63$ (d, 27.14 Hz), $\delta = 82.06$ (d, 27.63 Hz)).

Durch vorsichtige Hydrolyse von 6 (MeOH/2N HCl) entstehen die Phosphaallenalkohole 7. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, daß die Alkohole z.T. bereits im Rohprodukt von 6 enthalten sind (z.B. 7a, 7b, Anteil 10–20 %), bei der HPLC-Reinigung von 6 (LiChrosorb 100, 10 μ , Hexan/ CH_2Cl_2) erfolgt ebenfalls eine partielle Hydrolyse zu 7.



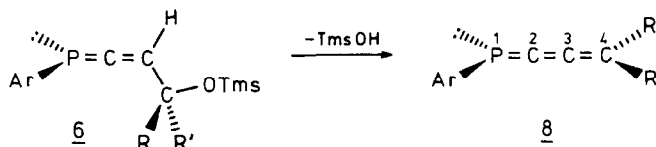
7a, Farblose, luftstabile Kristalle, Schmp. 94–96 °C (aus Ethanol); MS, M^+ , $m/z = 332$ (9); $[M-CH_2OH]^+$, 301 (12); $[M-C_4H_8]^+$, 276 (58);

$[M \cdot C_4H_9]^+$, 275 (81); $[276-H_2O]^+$, 258 (100). ^{31}P -NMR, $\delta = +71.3$ (d, $^3J(P/H) = 26.79$ Hz); ^{13}C -NMR, C-2: 237.2 (d, $^1J(P/C) = 27.2$ Hz); C-3: 110.4 (d, $^2J(P/C) = 12.50$ Hz); C-1': 130.7 (d, $^1J(P/C) = 61.03$ Hz); C-2': 153.7 (d, $^2J(P/C) = 3.67$ Hz).

7b, Farblose, luftstabile Kristalle, Schmp. 106 °C (aus Ethanol); ^{31}P -NMR, $\delta = +82.0$ (d, $^3J(P/H) = 26.68$ Hz); 1H -NMR, CH_3 : 1.28 (s), 1.29 (s); H-3: 5.85 (d, $^3J(P/H) = 26.97$ Hz).

Umsetzung von 1 mit den Lithiumacetylenen von 4e, 4f und 4g

Bei der Umsetzung der Li-Salze der 3,3-Diaryl-3-trimethyl-siloxy-1-propyne 4e, 4f und 4g mit 1 in THF erhält man bei der chromatographischen Aufarbeitung neben den Allenen 6 und 7 durch spontane Eliminierung von TosOH aus 6 - direkt die 4-Diaryl-1-phospha-1,2,3-butatriene 8:



8a, R = R' = C_6H_5 (aus 4e), leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 155-157 °C (aus EtOH/Benzol) [4], Ausb. 63 %; MS, $m/z = 466$ (46); $[M \cdot C_4H_8]^+$, 410 (27); $[M \cdot C_4H_9]^+$, 409 (29); $[410-C_4H_8]^+$, 354 (30); $[354-C_4H_8]^+$, 298 (26); $[M \cdot Ph_2C=C=CH]^+$, 275 (100); ^{31}P -NMR, $\delta = +157.1$ ppm; ^{13}C -NMR: C-2: 178.7 (d, $^1J(P/C) = 25.22$); C-3: 164.8 (d, $^2J(P/C) = 35.80$); C-4: 122.3 (d, $^3J(P/C) = 45.57$); C-1': 136.4 (d, $^1J(P/C) = 60.0$); C-2': 154.4 (s).

Die Phosphabutatriene 8 aus 4f (R = C_6H_5 , R' = 4- CH_3 - C_6H_5) und 4g (R = C_6H_5 , R' = α -Naphthyl) wurden bislang nicht in Substanz isoliert, ihre Bildung (neben 6 und z.T. 7) wird aber durch die ^{31}P -NMR-Spektren und die UV-Spektren belegt (z.B. 8c, $\delta = 182.3$ (s)).

- [1] G. Märkl, S. Reiting, Tetrahedron Lett. 29 (1988) 463;
 [2] S.H. Langer, S. Connell, I. Wender, J.Org.Chem. 23 (1958) 50;
 [3] L. Birkhofer, A. Ritter, Angew. Chem. 77 (1965) 414; Angew. Chem. Int.Ed.Engl. 4 (1965) 417.
 Siehe auch E. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths Monographs in Chemistry and Chemical Engineering 1981, 178 ff.
 [4] G. Märkl, H. Sejpka, Angew. Chem. 98 (1986) 1020; Angew. Chem. Int.Ed.Engl. 25 (1986) 1003.

(Received in Germany 15 March 1988)