

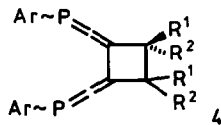
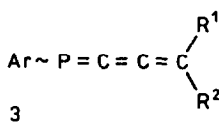
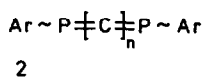
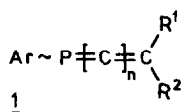
1-PHOSPHA-4,4-DIARYLBUTATRIENE - 2,4-DIALLENYL-1,3-DIPHOSPHETANE

G. Märkl und P. Kreitmeier,
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg
 H. Nöth und K. Polborn,
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München

Summary: 1-Phospha-4,4-diarylbutatrienes with arylsubstituents halogen-substituted in 3-resp. 4-position dimerize at the PC-bond head to tail to give the corresponding 1,3-diphosphetanes.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Phosphakumulene 1 [1-4] und Diphosphakumulene 2 [5] untersuchten wir die Synthese von Phosphabutatrienen 3:

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

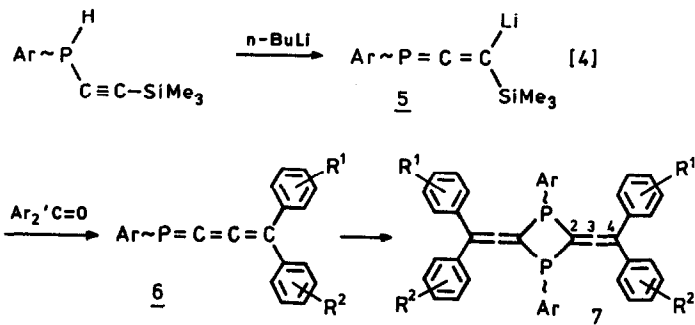


<u>3</u>	R ¹	R ²
<u>3a</u>	Et	Et
<u>3b</u>	i-Prop	i-Prop
<u>3c</u>	Adamantyl	
<u>3d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ [1]
<u>4</u>		
<u>4a</u>	H	H
<u>4b</u>	CH ₃	CH ₃
<u>4c</u>		c-C ₆ H ₁₀

Wir konnten zeigen, daß die Phosphabutatriene 3 für die oben angegebenen alkyl- und arylsubstituierten Vertreter stabil sind, während die kinetische Stabilisierung von 3 für R¹=R²=H; CH₃ und unerwartet auch für c-C₆H₁₁ offenbar nicht mehr ausreichend ist; diese Phosphabutatriene dimerisieren zu den Bisphosphaallenyl-cyclobutanen 4 [4].

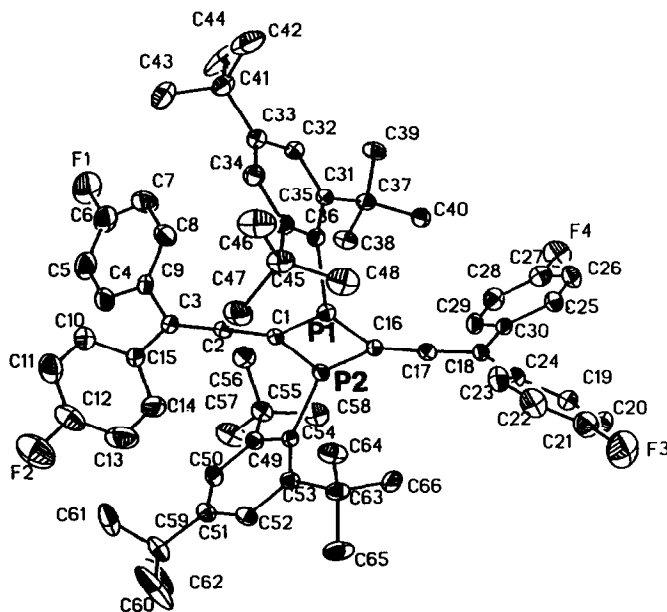
Überraschenderweise stellten wir jetzt fest, daß - im Gegensatz zu den oben aufgeführten stabilen Diarylphosphabutatrienen 3 - die analog aus dem lithiierten Phosphaallen 5 [4] und den entsprechenden Diarylketonen in einer Wittig-Peterson-Olefinierung [5] zugänglichen Phosphabutatriene 6 mit in 3- bzw. 4-

Stellung halogensubstituierter Arylsubstituenten ebenfalls nicht stabil sind. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **7a** [6] dimerisieren die nicht isolierbaren Phosphabutatriene **6** an der PC-Doppelbindung (Kopf/Schwarz) zu den 1,3-Diphosphetanen **7** mit exoständigen Allenylstruktureinheiten in 2,4-Stellung. Das unsymmetrisch substituierte Phosphabutatrien **6c** dimerisiert regioselektiv zu **7c** als einheitlichem Produkt, ob *Z*-**7c** oder *E*-**7c** vorliegt, ist noch nicht entschieden. Im Gegensatz hierzu dimerisiert **6d** zum Gemisch *E/Z*-**7d**.



- 6, 7:**
- a,** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-F}$;
 - b,** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 3\text{-CF}_3$;
 - c,** $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = 4\text{-F}$;
 - d,** $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-Cl}$;

ORTEP-Plot von
2,4-Bis[di(4-fluorphenyl)allenyl]-
1,3-bis[2,4,6-tri(tert-butylphenyl)-
1,3-diphosphetan **7a** [6].



Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **7a**:

P1-C1 181.6(4); P1-C16 184.4(5); P2-C1 183.1(5); P2-C16 186.3(4); C1-C2 129.2(7); C2-C3 132.1 (7); C16-C17 130.2(6); C17-C18 131.5(7); Winkel, C1/P1/C16 84.6(2)°; C1/P2/C16 83.6(2)°; P1/C1/P2 96.6(2)°; P1/C16/P2 94.8(2)°.

Der P_2C_2 -Vierling ist nahezu planar: die C1-P1-C16-Ebene ist gegen die C1-P2-C16-Ebene um 3.1° abgeknickt. Während die C9-C3-C15-Ebene zur Ausgleichsebene durch den Vierling angenähert orthogonal steht (79.0°) weicht die C30-C18-C24-Ebene mit 64.9° erheblich von der Allen-Geometrie ab. Dies ist wahrscheinlich sterisch bedingt, denn die C16/P1/C36- und C16/P2/C54-Winkel sind mit 128.9° bzw. 127.2° sehr viel größer als die Winkel C1/P1/C36 und C1/P2/C54 (106.9 bzw. 102.9°). Die Winkelsumme an P1 beträgt 320.4°, an P2 313.7°.

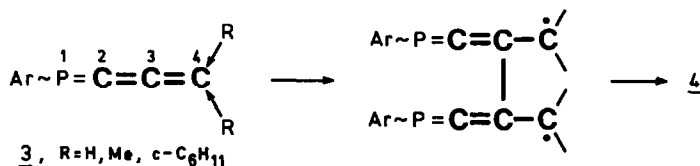
7a, Schmp. 197-200 °C (Zers.), gelbe Kristalle; Ausb. 58%; **FD-MS**, m/z 1004(M^+); EI-MS (70 eV), m/z 502 [$M/2$] $^{+}$; ^{31}P -NMR ($CDCl_3/CHCl_3$), δ = +27.73; IR (KBr), ν [cm^{-1}] = 1900 (Allen); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$), C-2 : 100.1 (t, $^1J(P/C)$ = 22.8 Hz); C-3 : 205.8 (t, $^2J(P/C)$ = 18.4 Hz); C-4 : 111.0 (t, $^3J(P/C)$ = 2.21 Hz);

7b, Schmp. 197-199 °C (Zers.), gelbe Kristalle; Ausb. 31%; m/z = 1205.1 (M^+); 602.4 ($M/2^+$); ^{31}P -NMR, δ = +19.92; IR (KBr), ν [cm^{-1}] = 1905;

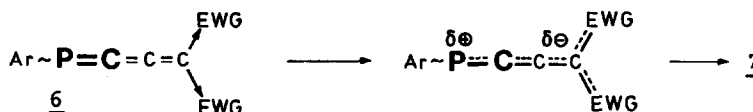
7c, Schmp. 190-194 °C (Zers.), gelbe Kristalle; Ausb. 56%; **FD-MS**, m/z 968 (M^+); EI-MS (70 eV), m/z 484($M/2^+$); ^{31}P -NMR, δ = +28.34; IR, ν [cm^{-1}] = 1900 (Allen); ^{13}C -NMR, C-2 : 99.8 (t, $^1J(P/C)$ = 22.8 Hz); C-3 : 206.1 (t, $^2J(P/C)$ = 18.02 Hz); C-4 : 112.0 (t, $^3J(P/C)$ = 2.21 Hz).

7d, Schmp. 192-196 °C (Zers.), gelbe Kristalle; Ausb. 62 %; ^{31}P -NMR, **7d**, δ = +27.92, +30.42; (AB-System, $^2J(P/P)$ = 45.7 Hz); **7d**, δ = +29.21 (s).

Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß die kinetisch nicht stabilisierten Phosphabutatriene **3**, $R^1 = R^2 = H, Me$, $R^1, R^2 = c-C_6H_{11}$ formal als **Allene** mit einer angegliederten stabilen PC-Doppelbindung reagieren; die Dimerisierung erfolgt analog den bekannten Alledimerisierungen wahrscheinlich nach einem diradikalischen Mechanismus, beginnend mit der Ausbildung einer σ -Bindung zwischen C-3 [7]:



In den 4,4-Diarylphosphabutatrienen **8** scheint durch den -I-Effekt der Halogensubstituenten in den Arylresten die PC-Doppelbindung so stark destabilisiert zu sein, daß eine head/tail-Dimerisierung unter Erhalt der Allenstruktur erfolgt [8]:



(EWG = electron- withdrawing group)

Für induktive Effekte als Ursache der Destabilisierung von 6 spricht die Tatsache, daß auch m-ständige -I-Substituenten (6b) die Dimerisierung zu 7 initiieren. Die spontane Dimerisierung von halogen- und arylhalogensubstituierten Allenen wurden insbesondere von Roedig u. Nledenbrück [9] beobachtet.

- [1] G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M.L. Ziegler, Angew.Chem. **98** (1986) 1020; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **25** (1986) 1003.
- [2] G. Märkl, S. Reithinger, Tetrahedron Lett. **29** (1988) 463.
- [3] G. Märkl, U. Herold, ibid. **29** (1988) 2935.
- [4] G. Märkl, P. Kreitmeyer, ibid. **30** (1989) 3939.
- [5] G. Märkl, P. Kreitmeyer, Angew.Chem. **100** (1988) 1411; Angew. Chem.Int.Ed.Engl. **27** (1988) 1360.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von 7a: CAD 4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, MoK α ($k=0.71069 \text{ \AA}$, C₆₆H₇₄P₂F₄, M=1005.3, Raumgruppe P 2₁/n, a=13.380(3), b=27.024(6), c=15.788(3) $\text{\AA}$, $\beta=100.95(2)$, V=6023.9 $\text{\AA}^3$, Z=4, $d_r=1.108 \text{ g/cm}^3$, $\mu=1.169 \text{ cm}^{-1}$. Datensammlung: Einkristall: 0.2x0.3x0.45 mm³, ω -Scan, gemessener 2 θ -Bereich: 4-44° in $\pm h$ kl, 7895 gemessene Reflexe, davon 7684 symmetrieunabhängig und 4649 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$). Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen, 649 Parameter, R= 0.054, R_w= 0.051, $\rho \leq 0.25 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer, CSD-54440, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Siehe z.B. D.R. Taylor, Chem.Rev. **67** (1967) 343; T.J. Levek, E.F. Kiefer, J.Am.Chem.Soc. **98** (1976) 1875; W.R. Roth, G. Erker, Angew.Chem. **85** (1973) 510; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12** (1973) 503; W.R. Roth, M. Heiber, G. Erker, ibid. **85** (1973) 511; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **12** (1973) 504.
- [8] Fast alle bislang bekannten Systeme mit instabilen PC-Doppelbindungen dimerisieren zu 1,3-Diphosphacyclobutanen, R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, Angew.Chem. **93** (1981) 771; Angew.Chem. Int.Ed.Engl. **20** (1981) 731.
- [9] A. Roedig, H. Nledenbrück, Chem.Ber. **90** (1957) 673.

(Received in Germany 8 May 1990)