

Alkynylphosphane - Phosphaallene Alkynylarsane - Arsabutatriene

Synthese, Struktur und Reaktivität

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Sabine Reithinger
aus Gaimersheim

1990

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Herrn Prof. Dr. G. Märkl
Promotionsgesuch eingereicht am: 05.04.1990

Prüfungsausschuß: Vorsitz : Prof. Dr. G. Schmeer
1. Prüfer: Prof. Dr. G. Märkl
2. Prüfer: Prof. Dr. J. Sauer
3. Prüfer: Prof. Dr. H. Brunner

Der präparative Teil der vorliegenden Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1987 bis Dezember 1989 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Märkl.

Meinem sehr verehrten Lehrer und Doktorvater

Herrn Prof. Dr. G. Märkl

danke ich aufrichtig für sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für wertvolle Anregungen und sein großes Engagement.

*Meinen Eltern
und Peter*

*Nec scire fas est omnia.
(Auch darf man ja nicht alles wissen.)
Horaz, Oden*

Anmerkung:

Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate. Unterstrichene Zahlen nach Verbindungsnamen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch an Stelle von Verbindungsnamen verwendet.

Als Abkürzungen im Text werden verwendet:

Ph: Phenyl
Me: Methyl
Et: Ethyl
Bu: Butyl
Tms: Trimethylsilyl
s: Singulett
d: Dublett
t: Triplett
pt: Pseudotriplett
q: Quartett
m: Multiplett

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. THEORETISCHER TEIL	1
I. Einleitung und Themenstellung	1
II. Untersuchungen zur Synthese von Alkinylphosphanen	12
II.1. Einführung und allgemeine Syntheseprinzipien ..	12
II.2. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan mit Lithiumacetyliden	17
II.3. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan mit Acetylengrignard-Verbindungen	31
III. Synthese von Monoalkinylphosphanen	39
III.1. Einführung und Synthesestrategien	39
III.2. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-lithiumphosphid mit Halogenacetylenen	41
III.3. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan mit Lithiumacetyliden	45
III.3.1. Untersuchungen zur Darstellung von von 2,4,6-Tri-tert.butyl-1-chlorphosphan	45
III.3.2. Umsetzungen von Monochlorphosphan mit Lithiumacetyliden	53
III.4. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan mit Acetylengrignard-Verbindungen	69
III.5. Untersuchungen zur 3-H-Phosphaallen/Alkinyl-1-H-phosphan-Tautomerie	75
III.6. Untersuchungen zur Darstellung von Alkinyl-1-chlorphosphanen	84

III.7.	Zusammenstellung und Diskussion einiger spektroskopischer Daten	98
IV.	Untersuchungen zu Kupplungsreaktionen terminaler Alkynylphosphate	105
IV.1.	Literaturübersicht	105
IV.2.	Untersuchungen zu Kupplungsreaktionen von Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan ..	113
IV.3.	Untersuchungen zum Kupplungsverhalten von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphorallen ...	119
V.	Untersuchungen zu Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan mit Lithiumacetyliden	125
V.1.	Einführung	125
V.2.	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan mit Lithiumacetyliden	127
V.3.	Untersuchungen zur Darstellung von 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-phosphorallen	139
V.4.	Zusammenfassung und Diskussion der spektroskopischen Daten der 1-Chlorphosphate	145
VI.	Untersuchungen zur Darstellung von Phosphabutatrienen	148
VI.1.	Einführung und Synthesestrategien	148
VI.2.	Untersuchungen zur Darstellung von 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-1-phosphabutatrien durch Umsetzung von 1-Lithium-1-methoxyallen mit Monochlorphosphan	154
VI.2.1.	Darstellung von Methoxyallen <u>130</u>	154
VI.2.2.	Umsetzungen von 1-Lithium-1-methoxyallen mit 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan	156
VI.3.	Untersuchungen zur Darstellung von 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-1-phosphabutatrienen	165
VII.	Synthese von Alkynylarsanen	174
VII.1.	Literaturübersicht und allgemeine Synthesep Prinzipien	174

VII.2.	Untersuchungen zur Darstellung von Alkinyl-1-chlorarsanen durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan mit Lithiumacetyliden	177
VII.3.	Untersuchungen zur Darstellung von Alkinylarsanen durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan mit Lithiumacetyliden ...	196
VII.4.	Zusammenfassung einiger spektroskopischer Daten	204
VIII.	Untersuchungen zur Darstellung von 1-Arsabutatrienen	206
VIII.1.	Einführung	206
VIII.2.	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan mit metallierten Allenen	208
VIII.3.	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-chlorarsan mit metallierten Allenen ...	226
VIII.4.	Zusammenfassung und Diskussion der spektroskopischen Daten der 1-Arsabuta-2,3-diene und des Bis(allyl)-1,3-diarsetans	231
B.	ZUSAMMENFASSUNG	235
C.	EXPERIMENTELLER TEIL	251
D.	LITERATURVERZEICHNIS	293
E.	ANHANG	301

A. Theoretischer Teil

I. Einleitung und Themenstellung

Lange Zeit verhinderte die "klassische Doppelbindungsregel" die Suche nach Systemen mit stabilen (p-p) π -Bindungen mit Elementen der höheren Langperioden, z.B. P, As, Si, Ge.

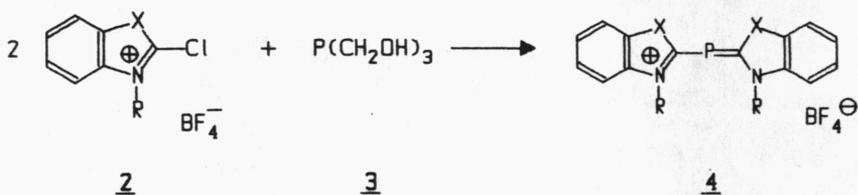
Nach dieser Regel sollten Verbindungen mit (p-p) π -Bindungen zwischen Elementen der ersten Achterperiode und Elementen der höherer Perioden zu den "non existent compounds" zählen, da wegen der großen σ -Bindungsabstände eine Überlappung des $2p_z$ -Orbitals mit dem $(n+1)p_z$ -Orbital des Heteroatoms nur schwer möglich sein sollte [1,2].

Die Synthese des Phosphaethins 1 nach T. Gier [3] im Jahr 1961 stellte eine erste Ausnahme der Doppelbindungsregel dar. Wegen der Instabilität von 1 - bei Temperaturen $>-130^\circ\text{C}$ tritt zunehmende Polymerisierung ein - wurde dieser Verbindung aber nur wenig Beachtung geschenkt.



1

Die Darstellung einer ersten, stabilen Verbindung mit PC(p-p) π -Mehrfachbindung gelang 1964 K. Dimroth und P. Hoffmann [4] erstmals mit der Synthese der Phosphamethincyanine 4 durch Umsetzungen der entsprechenden Benzthiazoliumsalze 2 mit Tris(hydroxymethyl)phosphan 3.

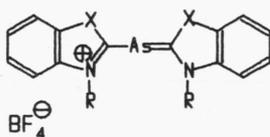


X = CH=CH, S, NR

R = CH₂, C₂H₅

4 ist ein System mit delocalisierter (2p-3p) π -Kohlenstoff-Phosphor-Doppelbindung. Die Koordinationszahl 2 am Phosphor ($\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von R. Allmann [5] bewiesen.

Daß sich Ausnahmen von der Doppelbindungsregel bei den Elementen der 5. Hauptgruppe nicht nur auf Phosphoratome beschränken, sondern auch bei den höheren Heteroatomen möglich sind, konnten G. Märkl und F. Lieb [6] mit der Synthese der Arsamethincyanine 5 mit stabilen Arsen-Kohlenstoff-(4p-2p) π -Bindungen 1967 zeigen.



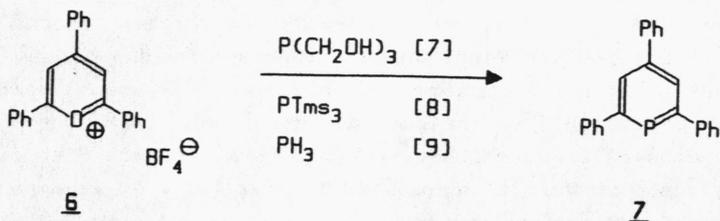
5

X = S, CH=CH

R = CH₂, C₂H₅

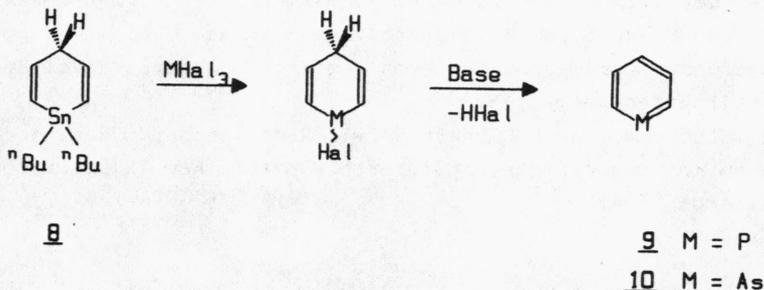
Damit war die Gültigkeit der klassischen Doppelbindungsregel eindeutig eingeschränkt und verlor in der Folge immer mehr an Bedeutung.

Mit der Synthese des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols (λ^3 -Phosphinin) 7 gelang G. Märkl [7] 1966 erstmals der Zugang zu Systemen mit Phosphor-Kohlenstoff-(3p-2p) π -Bindung in Hückel-aromatischen 6 π -Systemen durch Umsetzung von Pyryliumsalzen 6 mit Tris(hydroxymethyl)-phosphan 3 in siedendem Pyridin.



Der Sauerstoff/Phosphor-Austausch bietet allgemein eine Möglichkeit zur Darstellung von 2,4,6-Triaryl- λ^3 -phosphininen 7 aus den entsprechenden Pyryliumsalzen mit Tris(trimethylsilyl)phosphin in siedendem Acetonitril [8] oder mit Phosphin [9] selbst.

Die Darstellung des unsubstituierten λ^3 -Phosphinins 9 und λ^3 -Arsinins 10, den Grundkörpern der Phospha- und Arsabenzole, gelang A.J. Ashe [10] 1971 durch Sn/P- bzw. Sn/As-Austausch in 1,4-Dihydrostannanen 8 mit Phosphortribromid bzw. Arsen-trichlorid und anschließender baseninduzierter Dehydrohalogenierung (z.B. mit DBU, Triethylamin etc.).

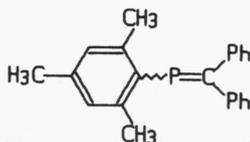


In den folgenden Jahren wurden eine ganze Reihe weiterer aromatischer Heterocyclen mit (p-p) π -Bindungen zwischen Kohlenstoff- und den Heteroatomen Si, P, S, As, Se, Sb und Bi synthetisiert [11].

Die bisher aufgeführten cyclischen $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor- und $\lambda^3\sigma^2$ -Arsenverbindungen erhalten ihre Stabilität wohl durch den Einbau in mesomeriefähige Systeme.

Viele Arbeiten in den vergangenen Jahren zeigten jedoch, daß die Stabilität von Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor- bzw. $\lambda^3\sigma^2$ -Arsen nicht nur an mesomeriestabilisierte Systeme geknüpft ist. Offensichtlich reicht die durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten erzielte kinetische Stabilisierung aus, um Verbindungen mit PC- bzw. AsC-(p-p) π -Doppelbindungen isolieren zu können.

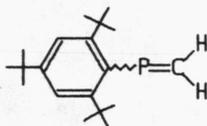
F. Bickelhaupt [12] konnte durch Verwendung des Mesitylrestes das Phosphaalken 11 als ersten Vertreter dieser kinetisch stabilisierten Systeme darstellen.



11

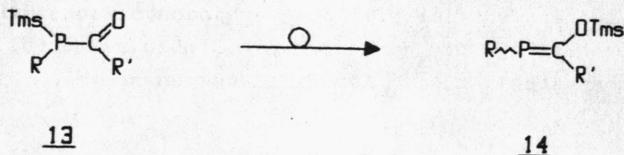
Andere "bulky substituents" sind der tert. Butyl-, der Adamantyl-, der Triptycyl- und der 2,4,6-Tri-tert. butylphenyl-Rest, der von M. Yoshifuji [13] erfolgreich in die Phosphorchemie eingeführt wurde und den wohl sterisch anspruchsvollsten Substituenten darstellt.

Mit letzterem, auch "Supermesityl"-Rest genannt, ist sogar das am Kohlenstoff unsubstituierte Phosphaalken 12 stabil und isolierbar [14].

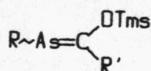


12

Eine allgemeine Synthesemöglichkeit von Phosphaalkenen ist, wie G. Becker [15] zeigen konnte, die bei Raumtemperatur meist spontan ablaufende 1,3-Silylwanderung in P-silylierten Acylphosphanen 13. Dabei lagert 13 aus der Ketoform in die Enolform 14 unter Ausbildung einer PC-Doppelbindung um.

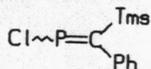


Auch Arsaalkene 15 ohne Mesomeriestabilisierung lassen sich auf diese Weise darstellen [16].



15

Die erstaunliche Stabilität des 1-Chlor-1-phosphaalkens 16, das erstmals von R. Appel [17] beschrieben wurde, beruht wohl nicht nur auf kinetischen, sondern auch auf elektronischen Effekten.



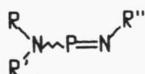
16

In Analogie zu den Olefinen sind auch bei den Phosphaalkenen, wie z.B. bei 15 und 16, E/Z-Isomerenpaare nachgewiesen und teilweise getrennt worden [17-20].

Das freie Elektronenpaar des $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphors ist inversionsstabil und besitzt nach Berechnungen von C. Thomson [21] eine "in-plane"-Inversionsbarriere von ca. 135 kcal/mol.

Mehr Informationen über Darstellungen und Reaktionen der in-
zwischen synthetisch wertvollen Phosphaalkene finden sich
z.B. in einem Übersichtsartikel von R. Appel, F. Knoll und
I. Ruppert [22]. Außer zu Kohlenstoff vermag der Phosphor
auch zu anderen Elementen wie Stickstoff, Schwefel, Arsen und
Selen (p-p) π -Bindungen ausbilden.

Besonders nennenswert ist hier die Verbindungsklasse der Ami-
noiminophosphane 17, die nur durch den Einbau raumerfüllender
Substituenten stabil sind. Ansonsten neigen sie zur Dimeri-
sierung [23,24].

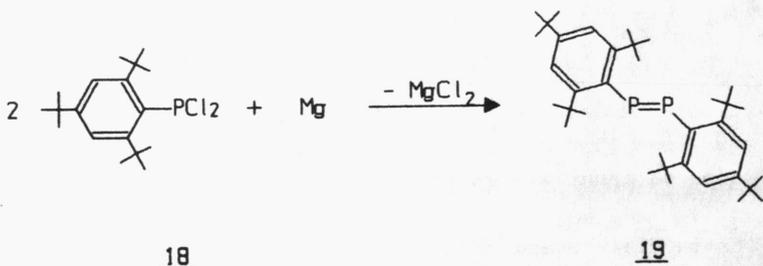


17

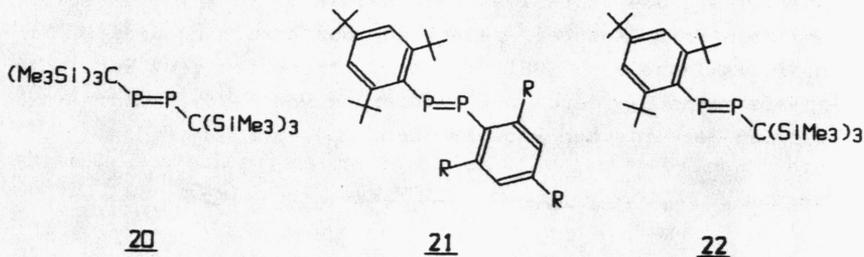
Von großem Interesse waren auch Verbindungen mit lokalisiert
(p-p) π -Bindung zwischen zwei Phosphoratomen.

Erst nach Einführung des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes
gelang M. Yoshifuji [13] die Synthese des ersten stabilen
Diphosphens 19.

Durch Umsetzung des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphos-
phans 18 mit elementarem Magnesium erhielt er das Bis(2,4,6-
tri-tert.butylphenyl)diphosphen 19 als orangefarbene, kri-
stalline Verbindung, die thermisch beständig und luftstabil
ist.

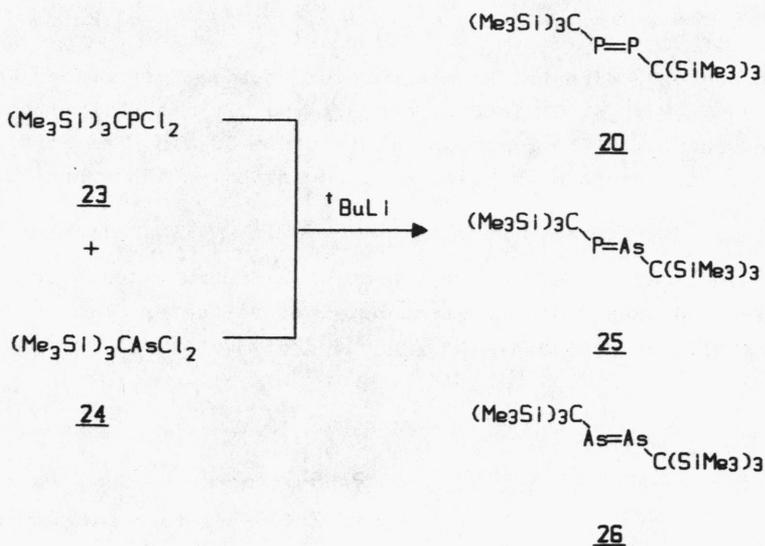


Zahlreiche Arbeitskreise konnten in der Folgezeit auf verschiedenen Wegen symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Diphosphene, wie z.B. 20, 21 und 22 isolieren [25-30].



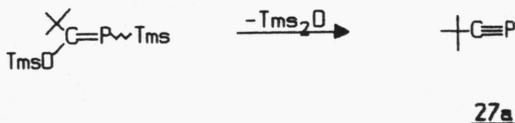
Kurze Zeit später gelang J. Escudiè et al. [31] durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in Gegenwart von tert. Butyllithium drei verschiedene stabile Verbindungen zu isolieren, nämlich das Diphosphen 21, das Arsaphosphen 25 und das Diarsen 26.

Auch andere Elemente, wie z.B. Silizium, Germanium und Antimon, waren Gegenstand der Untersuchungen über kinetisch stabilisierte Systeme [32-34].

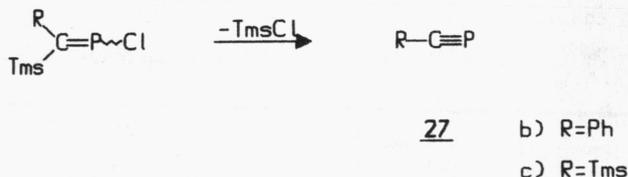


Die Existenzfähigkeit von Systemen mit PC-Dreifachbindung wurde lange Zeit nicht für möglich gehalten.

Obwohl T. Gier [3] bereits 1961 den Grundkörper der λ^3 -Phosphaalkine, das instabile Phosphaethin 1 ($\text{HC}\equiv\text{P}$), darstellen und nachweisen konnte, gelang der Durchbruch zu dieser Verbindungsklasse erst 1981 mit der Synthese des tert.-Butylphosphaacetylens 27a durch β -Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus dem Becker'schen Phosphaalken [35].

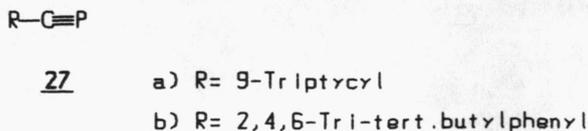


Das Phenyl- und Trimethylsilylphosphaacetylen 27b und 27c wurden von R. Appel [36,37] durch Trimethylchlorsilanabspaltung an geeignet substituierten Phosphaalkenen unter Blitzpyrolysebedingungen ($750^\circ\text{C}/\approx 10^{-6}$ Torr) erhalten.



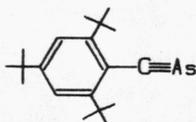
Während 27a eine bei Raumtemperatur stabile, farblose Verbindung (Sdp. 61°C) ist, nehmen 27b und 27c mit Halbwertszeiten von $\tau_{1/2}(0^\circ\text{C}) = 7$ min und $\tau_{1/2}(20^\circ\text{C}) = 50$ min eine mittlere Position zwischen kurzlebigen und stabilen Phosphaalkinen ein.

G. Märkl und J. Sejka konnten durch Einführung des 9-Triptycyl- und des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes die ersten kristallinen Phosphaalkine 27d und 27e darstellen [38,39].



Einen Überblick über Darstellungen und Reaktionen der Phosphaalkine als wertvolle Synthesebausteine in der organischen und anorganischen Chemie findet man in dem Übersichtsartikel von M. Regitz und P. Binger [40,41].

Mit der Darstellung der ersten Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung im 2-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-1-arsaethin 28 gelang G. Märkl und J. Sejпка [42] ein entscheidender Schritt auf dem Gebiet der niederkoordinierten arsenorganischen Chemie.



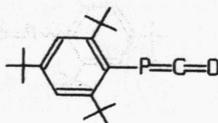
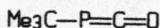
28

Nachdem die Synthese stabiler Phosphaalkene und -alkine analog denen der Alkene und Alkine bekannt war, war die Frage nach der Existenz und Stabilität anderer Verbindungsklassen, beispielsweise der Heterokumulene 29 - analog den Kumulenen - von großem Interesse.



29

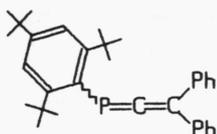
1983 gelang R. Appel [43] die Synthese des ersten bis -60°C stabilen 1-tert.-Butyl-1-phosphaketens 30. Erst nach Einführung eines kinetisch stabilisierenden Substituenten, den als "Supermesityl"-Rest bezeichneten 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest, gelang R. Appel [44] im gleichen Jahr die Isolierung des ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaketens 31.



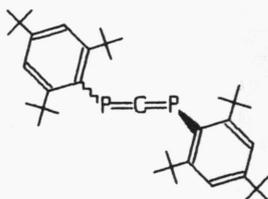
30

31

Kurze Zeit später synthetisierten verschiedene Arbeitskreise unabhängig voneinander eine Reihe von Phosphakumulenen [45-47] und Phosphaheterokumulenen [46-50], z.B. das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-3,3-diphenyl-1-phosphaallen 32 und das 1,3-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-1,3-diphosphaallen 33.

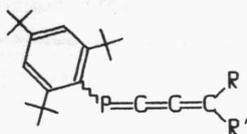


32



33

G. Märkl und J. Sejpka [51] konnten inzwischen die Polyenkette der Phosphakumulene um eine C-Einheit verlängern und konnten die ersten Vertreter der 1-Phosphabutatriene 34 in einer Wittig-Peterson-ähnlichen Reaktionssequenz darstellen.

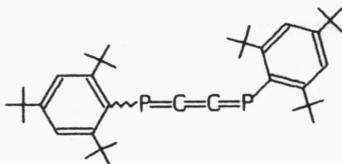


34

- a) R=R'=Tms
- b) R=R'=Phenyl
- c) R=Me (Tms)
- R'=Tms (Me)

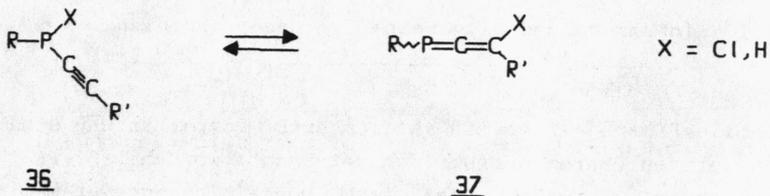
Auch bei den Diphosphakumulenen konnte die Polyenkette um eine Kohlenstoffeinheit verlängert werden.

So konnten G. Märkl und P. Kreitmeier [52] das $\lambda^3, \lambda^3, \sigma^2, \sigma^2$ -1,4-Diphosphabutatrien 35 synthetisieren.

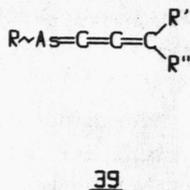
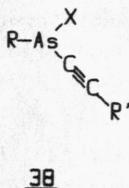


35

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Mono(alkinyl)phosphane 36 mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Substituenten darzustellen und deren mögliche Tautomerie zu Phosphaallenen 37 zu untersuchen.



Bei erfolgreicher Synthese sollte eine Ausweitung auf analoge Arsenverbindungen, beispielsweise auf Mono(alkinyl)arsane 38 oder Arsabutatriene 39, versucht werden.



II. Untersuchungen zur Synthese von Alkinylphosphanen

II.1. Einführung und allgemeine Syntheseprinzipien

Stabile Phosphaalkene mit isolierter PC-Doppelbindung sind in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden. Diese Untersuchungen ergaben, daß diese Doppelbindungssysteme mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor kinetisch, aber wohl auch elektronisch stabilisiert werden können.

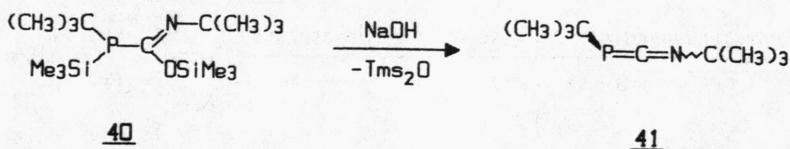
Für eine elektronische Stabilisierung sind mesomeriefähige Substituenten an der P=C-Bindung verantwortlich, die für eine Delokalisation der π -Elektronen in mesomeren Grenzstrukturen sorgen, wie beispielsweise in den Phosphamethincyaninen und Phospininen.

Das Prinzip der kinetischen Stabilisierung dagegen beruht auf der Abschirmung der P=C-Einheit gegen angreifende Reagentien durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten. Die gebräuchlichsten Liganden sind, wie bereits in der Einleitung erwähnt, der tert. Butyl-, Adamantyl-, Triptycyl- und 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest.

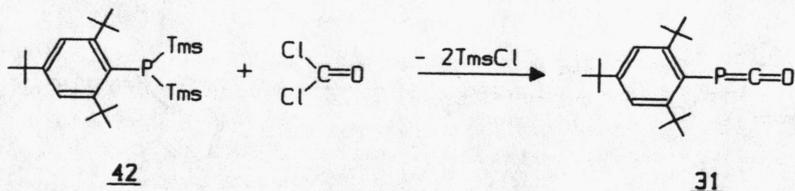
Mit diesen Resten konnten inzwischen eine große Zahl stabiler Phosphaalkene, Phosphaalkine und Diphosphene dargestellt werden.

Der gute Zugang zu dieser Verbindungsklasse war geradezu eine Herausforderung zu versuchen, auch stabile Vertreter der Phosphakumulene zu synthetisieren.

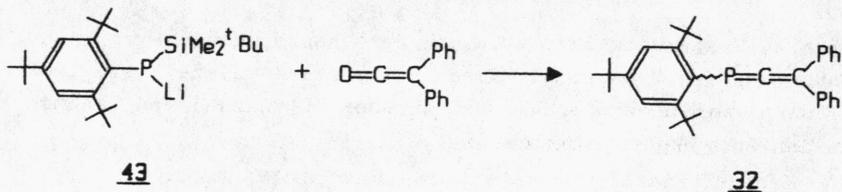
Als erster war 1982 O.J. Kolodiaznyi [47] mit der Darstellung des Iminomethylenphosphans 41 durch baseninduzierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus dem Silylphosphan 40 erfolgreich.



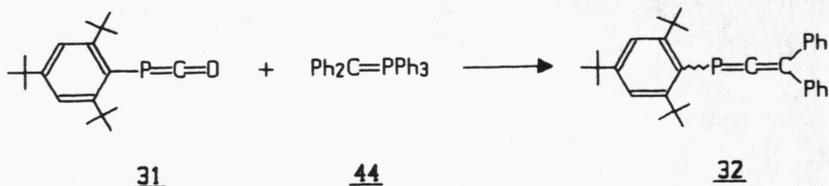
Nur ein Jahr später gelang R. Appel und W. Paulen [44] die Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaketens. Sie setzten das Bis(trimethylsilyl)phosphan 42 mit Phosgen um und erhielten nach spontaner Trimethylchlorsilanabspaltung das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-1-phosphaketen 31.



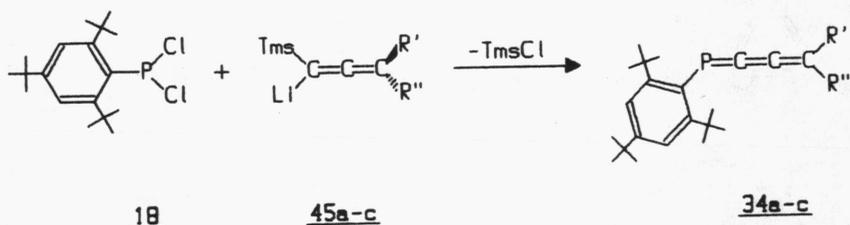
Von der erfolgreichen Darstellung des ersten 1-Phosphaallens konnte M. Yoshifuji 1984 berichten [45]. Bei der Umsetzung des Lithiumphosphids 43 mit Diphenylketen erhielt er in einer Wittig-Peterson-Reaktion das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-3,3-diphenyl-1-phosphaallen 32.



Noch im selben Jahr konnte R. Appel [46] über einen weiteren Zugang zum 1-Phosphaallen 32 durch Wittig-Reaktion des Phosphaketens 31 mit Diphenylmethyltriphenylphosphan 44 berichten:

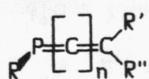


Die Verlängerung der Polyenkette um eine Kohlenstoffeinheit zu den 1-Phosphabuta-1,2,3-trienen 34a-c gelang G. Märkl und J. Sejпка [51] durch Umsetzung monolithierter Allene 45a-c mit dem 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 und anschließender Trimethylchlorsilanabspaltung.

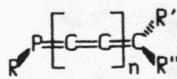


- a) R'=R''=Tms
- b) R'=R''=Ph
- c) R'=Tms (Me)
- R''=Me (Tms)

Um eine Systematik in die Gruppe der Phosphakumulene zu bringen, empfiehlt es sich, diese - wie die Kumulene - in zwei Klassen mit ungerader (A) und gerader (B) Anzahl von Atomen in der Polyenkette einzuteilen.



A n=1,3,5



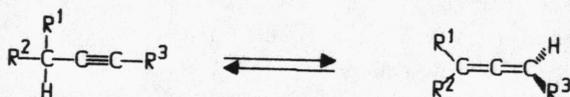
B n=1,2,3

Durch die Inversionstabilität des Phosphors sind die Phosphakumulene A mit verschiedenen Resten R'≠R" chiral; bei Vertretern der Gruppe B mit R'≠R" treten E/Z-Isomerenpaare auf.

Aufbauend auf Untersuchungen von J. Sejпка [53] erschienen uns die Ethinylphosphate 47 - durch Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit einem Moläquivalent Lithiumacetylid 46 - als Schlüsselverbindungen für den Zugang zu Phosphaallen und Phosphabutatrienen geeignet.

Eine sehr wichtige Methode zur Darstellung von Allenen stellt die Propargylumlagerung dar, sie beruht auf der Alkin-Allen-Isomerisierung [82,83].

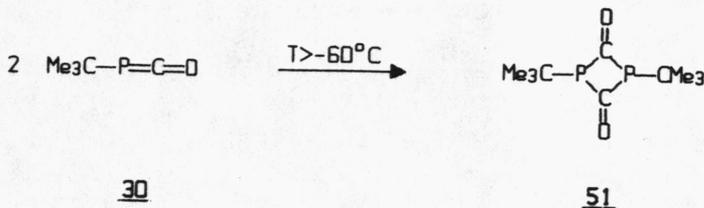
Die aus einer Protonenwanderung resultierende Isomerisierung ist nur dann möglich, wenn an einem sp²-Kohlenstoffatom der Allenstruktur oder α-ständig zur Dreifachbindung ein Wasserstoffatom sitzt.



So wäre es denkbar, daß die 1-Chloralkinylphosphate 47 durch eine Alkinylphosphan-Phosphaallen-Umlagerung im Sinne einer Allylumlagerung in die 3-Chlorallene 48 umlagern könnten. Durch die Umsetzung mit Metallierungsreagentien wie R'Li oder Grignardverbindungen R'MgX sollten die 3-Chlorallene 48 - oder auch schon die 1-Chloralkinylphosphate 47 selbst - in Phosphaallene 49 überführt werden können.

II.2. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan mit Lithiumacetyliden

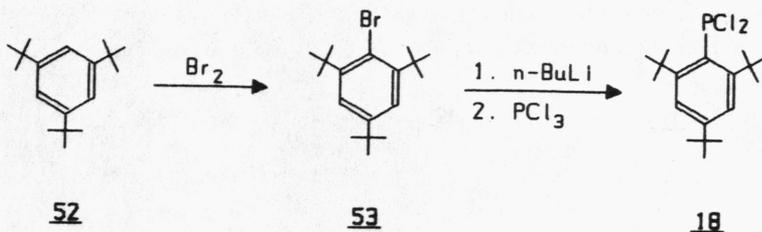
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gewinnen Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor durch den Einbau sterisch großer Substituenten an Stabilität. So dimerisiert beispielsweise das 1-tert.-Butyl-1-phosphaketen 30 bereits ab -60°C zum 1,3-Diphosphetan-2,4-dion 51 [43], während das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-1-phosphaketen 31 bei Raumtemperatur stabil ist [44].



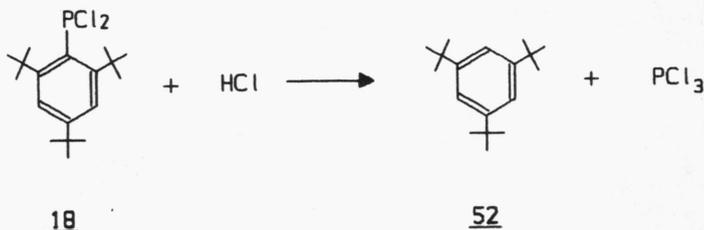
Für unsere Untersuchungen schien deshalb der 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl-Rest als sterisch stark abschirmender Substituent am Dichlorphosphan RPCl_2 geradezu ideal.

Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18

Ausgehend vom 1-Brom-2,4,6-tri-tert.butylbenzol 53, das aus dem 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 [54,55] durch Bromierung in Trimethylphosphat zugänglich ist [56] (Versuch 1), erhält man nach Metallierung mit n-Butyllithium bei -78°C [57] und Umsetzung mit Phosphortrichlorid das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 [13] als farblose, kristalline Verbindung, Schmp. $70-71^\circ\text{C}$ (Versuch 2).



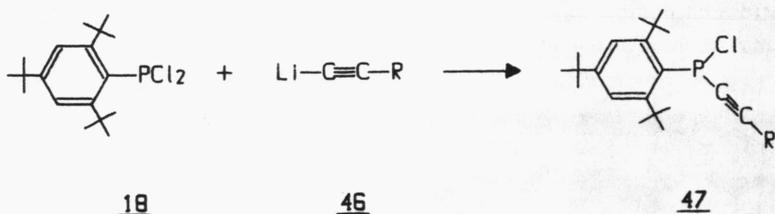
Das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 erwies sich bei unseren Untersuchungen als äußerst labile Verbindung gegenüber Säurespuren. Hierbei scheinen Chlorwasserstoff-Spuren in Chloroform oder Methylenchlorid schon auszureichen, um einen Zerfall in 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 zu bewirken. Daher war ein Vorbehandeln der Lösungsmittel, insbesondere für die Aufnahmen der NMR-Spektren, mit basischem Al_2O_3 erforderlichlich.



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CDCl_3/Tms) von 18:

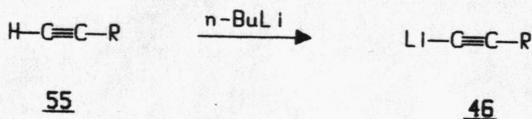
$\delta = 1.33$ ppm (s, 9H) p-tert. Butyl
 1.62 ppm (s, 18H) o-tert. Butyl
 7.39 ppm (d, $^4J_{\text{P/H}} = 4.2$ Hz; 2H) m-Ringprotonen

Im folgenden versuchten wir - aufbauend auf Untersuchungen von J. Sejпка [53] - durch Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit einem Moläquivalent Lithium-acetylid 46 die 1-Chloralkinylphosphate 47 darzustellen.



Im nächsten Abschnitt werden Umsetzungen von 18 mit verschiedenen Lithiumacetylidien 46 beschrieben.

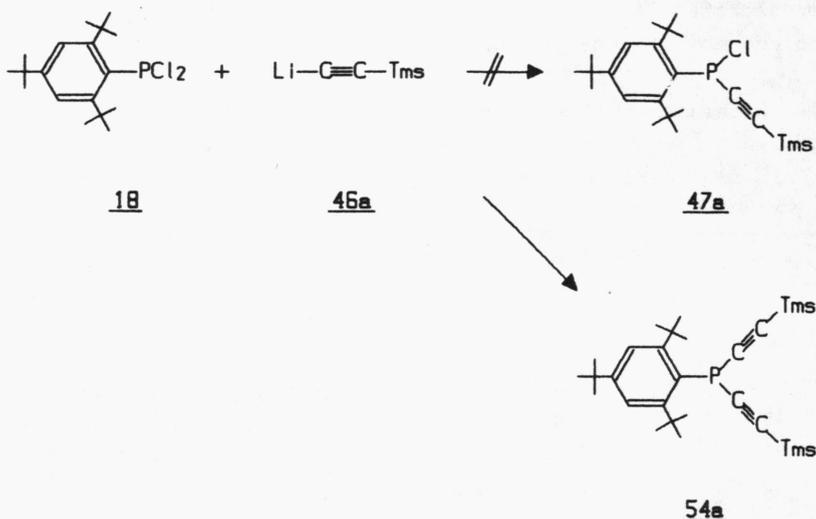
Die Lithiumacetylide 46 wurden durch Umsetzung der entsprechenden Acetylene 55 mit n-Butyllithium in Diethylether oder THF in der Kälte dargestellt [58].



Zur Umsetzung des Lithium-trimethylsilylacetylids 46a (dargestellt durch Zutropfen einer äquimolaren Menge n-Butyllithium bei -50°C zu einer Lösung von Trimethylsilylacetylen [59] in abs. Diethylether innerhalb 30 min) mit 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 versetzt man die Lösung von 18 in Ether bei -78°C mit einem Moläquivalent der Lithiumverbindung und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach der nicht hydrolysierenden Aufarbeitung und Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) erhält man einen gelben Rückstand, der nach Umkristallisation aus Methanol farblos kristallisiert, Schmp. $105.5-106.5^{\circ}\text{C}$.

Wie die analytischen und spektroskopischen Daten zeigen, handelt es sich hierbei jedoch nicht um das erwartete Trimethylsilylethynyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 47a, sondern um das Bis(trimethylsilylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54a, Ausb. 72% (Versuch 3).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 1) des erhaltenen Produkts zeigt aufgrund der Integration deutlich, daß bei $\delta=0.25$ ppm (s) zwei Trimethylsilylgruppen im Molekül vorhanden sind. Die o- und p-tert.Butylgruppen am Aromaten erscheinen jeweils als Singulett bei $\delta=1.71$ ppm (18 H) und $\delta=1.36$ ppm (9 H), die m-ständigen Ringprotonen als Dublett bei $\delta=7.51$ ppm ($^4J_{\text{P/H}}=4.0$ Hz, 2 H).



Im IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) wird das Vorhandensein einer Acetylenstruktureinheit mit $\nu(\text{C}=\text{C})=2080 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt.

$\nu(\text{Ar}-\text{H})$: 3100,3040	(w)
$\nu(\text{C}-\text{H})$: 2960,2860,2800	(s)
$\nu(\text{C}=\text{C})$: 2080	(m)
$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600	(m)
$\nu(\text{Tms})$: 1240,840	(vs)

Die Phosphorresonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum (101.27 MHz, CDCl_3) erscheint bei $\delta=-70.20 \text{ ppm}$, einem für tertiäre Phosphane relativ hohem Wert. Die chemischen Verschiebungen für Trialkylphosphane liegen bei $\delta\approx 0$ bis -65 , für Triarylphosphane bei $\delta\approx 0$ bis -10 ppm [60].

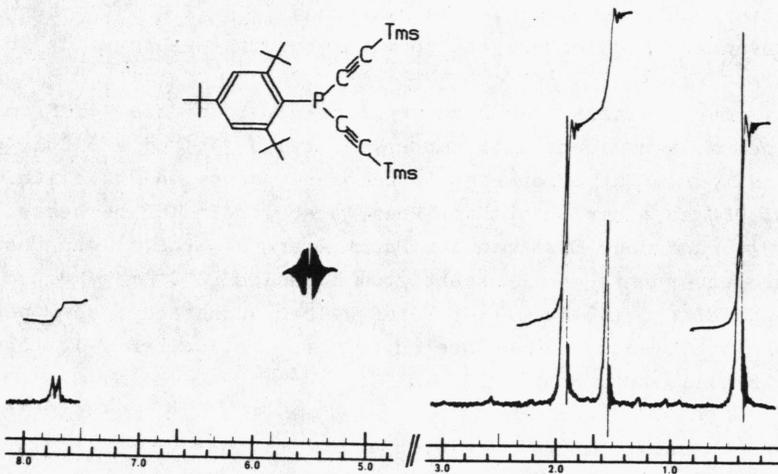
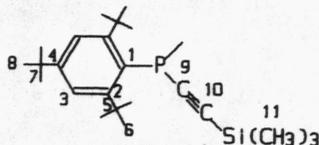


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von **54a**

- $\delta = 0.25$ ppm (s, 18H) Tms
 1.36 ppm (s, 9H) p-tert. Butyl
 1.71 ppm (s, 18H) o-tert. Butyl
 7.51 ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}} \approx 4$ Hz, 2H) m-Ringprotonen

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm], J[Hz]) liegen die δ -Werte und die P/C-Kopplungen der acetylenischen Kohlenstoffatome im Bereich der literaturbekannten Werte für Alkynylphosphane [61] (z.B.: $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}^1 \equiv \text{C}^2-\text{Me}$: $\delta(\text{C}-1) = 75.5$ ppm ($^1J_{\text{P}/\text{C}} = 13.0$ Hz), $\delta(\text{C}-2) = 105.7$ ppm ($^1J_{\text{P}/\text{C}} = 4.2$ Hz)).



- 0.36 (s, C-11); 31.23 (s, C-8); 34.20 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}} = 7.30$, C-6); 34.98 (s, C-7); 39.95 (d, $^3J_{\text{P}/\text{C}} = 4.64$, C-5); 104.21 (d, $^1J_{\text{P}/\text{C}} = 12.61$, C-9)
 116.62 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}} = 3.98$, C-10); 123.92 (d, $^3J_{\text{P}/\text{C}} = 9.29$, C-3); 125.06 (s, C-1); 151.50 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}} = 1.99$, C-4) 157.79 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}} = 17.25$, C-2)

Weiter untersuchten wir die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyldichlorphosphan 18 mit Lithiumphenylacetylid 46b.

Bei der Umsetzung des Dichlorphosphans 18 in abs. THF mit einem Moläquivalent Lithiumphenylacetylid 46b bei -78°C (46b wird durch Zutropfen einer äquimolaren Menge n-Butyllithium bei 0°C zu einer Lösung von Phenylacetylen in THF hergestellt [62]) und nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man nach Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Benzol/Petrolether (40/60) (1:4) einen gelben Rückstand, der nach Umkristallisation aus Acetonitril in hellgelben Plättchen kristallisiert, Schmp. $130-131^{\circ}\text{C}$.

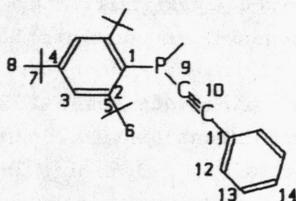
Auch hierbei handelt es sich nicht um das Phenylethynyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 47b, sondern wieder um das Bis(phenylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54b, Ausb. 49% (Versuch 4).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CDCl_3/TMS) des erhaltenen Produkts zeigt aufgrund der Integration deutlich, daß zwei Phenylgruppen bei $\delta=7.17-7.43$ ppm (m, 10H) im Molekül enthalten sind. Bei etwas tieferem Feld erscheinen die m-ständigen Ringprotonen des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes als Dublett bei $\delta=7.55$ ppm mit einer Phosphorkopplung von etwa 3 Hz.

$\delta=$ 1.35 ppm (s, 9H) o-tert. Butyl
1.78 ppm (s, 18H) p-tert. Butyl
7.17-7.43 ppm (m, 10H) Phenyl
7.55 ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}} \approx 3$ Hz, 2H) m-Ar

Im IR-Spektrum von 54b ist die acetylenische Streckschwingung bei 2150 cm^{-1} zu erkennen.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz, CDCl_3 ; δ [ppm]; J[Hz]) von 54b lassen sich die Kohlenstoffatome vollständig zuordnen. Die δ -Werte der acetylenischen C-Atome ebenso wie die P/C-Kopplungen liegen ähnlich den Werten von 54a :



31.17 (s, C-8), 34.25 (d, $^4J_{P/C}=7.64$, C-6), 34.99 (s, C-7), 39.92 (d, $^3J_{P/C}=4.63$, C-5), 87.28 (d, $^2J_{P/C}=5.87$, C-10), 104.20 (d, $^1J_{P/C}=14.10$, C-9) 123.36 (s, C-11) 123.91 (d, $^3J_{P/C}=9.04$, C-3) 124.96 (d, $^1J_{P/C}=23.63$, C-1), 128.24 (s, C-13), 128.89 (s, C-14), 131.52 (s, C-12), 151.64 (d, $^4J_{P/C}=2.06$, C-4), 157.96 (d, $^2J_{P/C}=17.48$, C-2).

Die Phosphorresonanz im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.25 Hz, CDCl_3) liegt bei $\delta = -71.98$ ppm (s).

Im folgenden versuchten wir Lithiumacetylide mit verschiedenen großen aliphatischen Substituenten mit Dichlorphosphan 18 zu Ethinyl-1-chlorphosphanen 47 umzusetzen.

Durch Umsetzung von 18 in THF mit einem Moläquivalent Propinyl-lithium 46c bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 4 h) erhält man nach Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol/Petroläther (40/60) (1:3) ein schwach gelbes Öl, das beim Anreiben mit Methanol farblos kristallisiert, Schmp. 97-97.5°C.

Auch hierbei entsteht nicht das Propinyl-2,4,6-tri-tert-butylphenyl-1-chlorphosphan 47c, sondern wiederum das Bis(propinyl)-2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphan 54c, Ausb. 65% (Versuch 5).

Das Lithiumacetylid 46c wurde durch Zutropfen einer äquimolaren Menge n-BuLi bei -78°C zu einer Lösung von Propin, einkondensiert in n-Hexan, hergestellt.

Die Integration des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ (Abb. 2) zeigt deutlich, daß zwei Methylgruppen $\delta=1.94$ ppm ($d, ^4J_{\text{P/H}}=4.0$ Hz, 6H) im Molekül vorhanden sind. Die o- und p-tert. Butylgruppen erscheinen jeweils als Singulett bei $\delta=1.68$ ppm (18H) und $\delta=1.30$ ppm (9H), die m-ständigen Protonen am Aromaten als Dublett bei $\delta=7.45$ ppm ($d, ^4J_{\text{P/H}}=3.60$ Hz, 2H).

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt ebenfalls die Bildung des Bis(propinyl)phosphans 54c.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	354	55
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	339	34
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	297	13
$[339-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	283	7
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100

IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) von 54c:

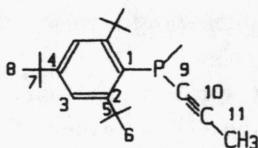
$\nu(\text{C-H})$: 2960, 2910, 2870 (s)

$\nu(\text{C=C})$: 2190 (m)

$\nu(\text{C=C})$: 1585 (m)

Das Resonanzsignal im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.27 MHz, CDCl_3) tritt bei $\delta = -70.66$ ppm als Singulett auf.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz, CDCl_3 , $\delta[\text{ppm}]$, $J[\text{Hz}]$) zeigen alle Kohlenstoffatome des Propinrestes eine Phosphorkopplung.



5.55 (d, $^3J_{P/C}=2.0$, C-11); 31.15 (s, C-8); 34.08 (d, $^4J_{P/C}=7.9$, C-6); 34.84 (s, C-7); 39.81 (d, $^3J_{P/C}=4.6$, C-5); 76.80 (d, $^2J_{P/C}=2.2$, C-10); 104.76 (d, $^1J_{P/C}=13.2$, C-9); 123.66 (d, $^3J_{P/C}=9.3$, C-3); 126.20 (d, $^1J_{P/C}=15.2$, C-1); 150.91 (d, $^4J_{P/C}=1.4$, C-4); 157.50 (d, $^2J_{P/C}=17.2$, C-2).

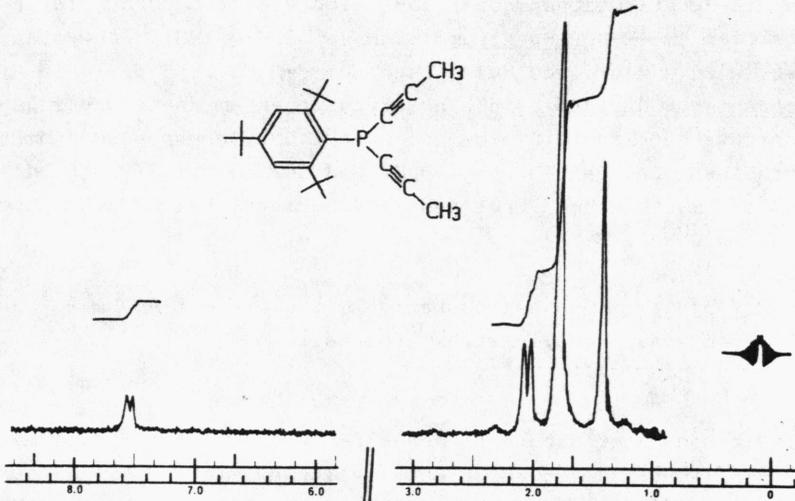


Abb. 2: 1H -NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3/TMS$) von 54c

- $\delta = 1.30$ ppm (s, 9H) o-tert. Butyl
- 1.68 ppm (s, 18H) p-tert. Butyl
- 1.94 ppm (d, $^4J_{P/H}=4.0$ Hz, 6H) Methyl
- 7.45 ppm (d, $^4J_{P/H}=3.6$ Hz, 2H) m-Ringprotonen

Auch die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit 1-Hexinyllithium 46d (bei $-78^\circ C$ in THF), einem Acetylen mit einem länger-kettigen Rest, liefert wieder nicht das gewünschte Ethinylchlorphosphan 47d, sondern nur das di-substituierte Phosphan 54d.

Nach der Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Methylenechlorid erhält man ein gelb-oranges Öl, das nicht zur

Kristallisation gebracht werden kann und das sich beim Versuch der destillativen Reinigung zersetzt (Versuch 6). Das Lithiumorganyl 46d wurde wieder durch Zutropfen einer äquimolaren Mengen n-BuLi bei -78°C zu einer Lösung von 1-Hexin in Hexan dargestellt.

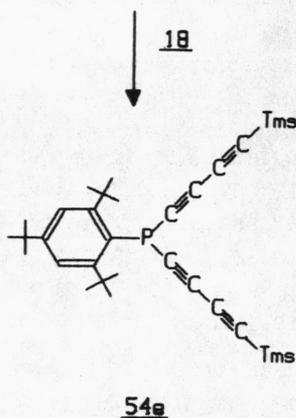
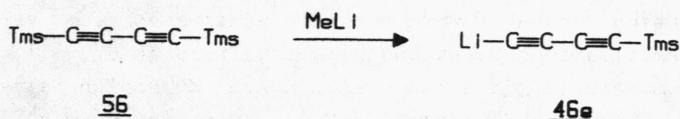
Das Bis-Substitutionsprodukt läßt sich wiederum durch die Integration im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3/TMS) nachweisen. Hier wird ein breites Multiplett bei $\delta=0.65-2.45$ ppm (18 H) beobachtet, das den beiden n-Butylgruppen am Acetylen zugeordnet werden kann. Die o- und p-tert. Butylgruppen am Aromat erscheinen bei $\delta=1.70$ ppm (18 H) und $\delta=1.33$ ppm (9 H), die bei den m-ständigen Protonen als Dublett bei $\delta=7.57$ ppm ($^4J_{\text{P/H}}=4.0$ Hz, 2 H).

Das IR-Spektrum von 54d bestätigt mit $\nu(\text{C}=\text{C})=2190\text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen einer Acetylenstruktureinheit.

In weiteren Untersuchungen versuchten wir das, aus Bis(trimethylsilyl)butadiin 56 durch Entsilylierung mit Methyllithium nach A.B. Holmes et al. [63] erhältliche Lithiumacetylid 46 mit dem Dichlorphosphan 18 in THF im Verhältnis 1:1 umzusetzen (Rkt.temp.: -78°C).

Nach der Chromatographie an Kieselgel 60 mit Methylenechlorid erhält man ein gelb-oranges, luftempfindliches Öl, das erst nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht werden kann. Eine Umkristallisation aus Ethanol liefert farblose Kristalle, Schmp. $175.5-176.5^{\circ}\text{C}$ in 27% Ausb. (Versuch 7).

Nach den spektroskopischen Daten handelt es sich auch hier um ein Bis(alkinyl)phosphan 54e.



Spektroskopische Daten von 54e:

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]):

$\delta=0.18$ (s, 18H) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

1.32 (s, 9H) *p*-tert. Butyl

1.60 (s, 18H) *o*-tert. Butyl

7.48 (m, $^4J_{\text{P}/\text{H}} \approx 4$ Hz; 2H) *m*-Ringprotonen

IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 2960, 2905, 2870 (vs)

$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2160, 2070 (m)

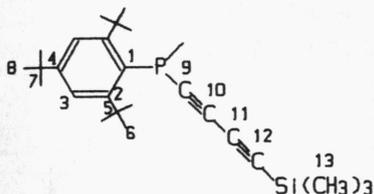
$\nu(\text{C=C})$: 1590 (m)

$\nu(\text{Tms})$: 1280, 870 (vs)

$^{31}\text{P-NMR-Daten}$ (101.26 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$):

$\delta = -63.13$ ppm (s)

^{13}C -NMR-Daten (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]; J[Hz]):

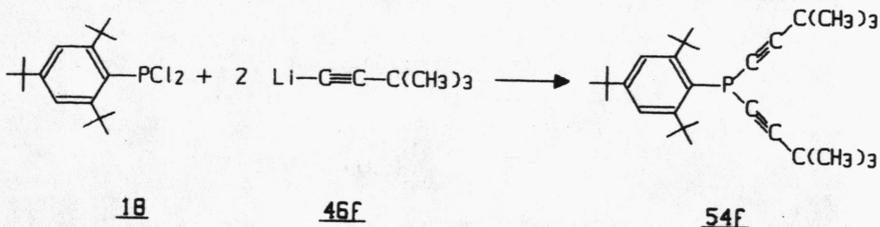


0.43 (s, C-13); 31.12 (s, C-8); 34.13 (d, $^4J_{\text{P/C}}=7.04$, C-6); 35.03 (s, C-7); 39.67 (d, $^3J_{\text{P/C}}=4.70$, C-5); 74.56 (d, $^2J_{\text{P/C}}=10.56$, C-10); 87.98 (d, $^3J_{\text{P/C}}=4.11$, C-11); 92.40 (d, $^4J_{\text{P/C}}=2.35$, C-12); 93.62 (d, $^1J_{\text{P/C}}=16.43$, C-9); 121.55 (d, $^1J_{\text{P/C}}=20.54$, C-1); 123.93 (d, $^3J_{\text{P/C}}=9.98$, C-3); 152.43 (d, $^4J_{\text{P/C}}=2.35$, C-4); 158.10 (d, $^2J_{\text{P/C}}=18.19$, C-2).

Nachdem bei allen Umsetzungen des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-dichlorphosphans 18 mit den Lithiumacetyliden 46a-e im Mol-verhältnis 1:1, unabhängig von Art und Größe der Reste an den Acetylenen, die Bis(ethynyl)phosphane 54a-e entstanden sind, setzten wir das Dichlorphosphan 18 mit zwei Moläquivalenten Lithium-tert.butylacetylid 46f in THF bei -78°C um.

Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennen der Salze, Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) und Umkristallisation aus Ethanol erhält man aber auch hier das Bis(tert.butylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54f als farblose Plättchen vom Schmp. $107-108^\circ\text{C}$ in 76% Ausb. (Versuch 8).

Die Metallierung zum Lithiumacetylid 46f erfolgt durch Umsetzung von tert. Butylacetylen 55f in THF mit einer äquimolaren Menge n-Butyllithium bei -78°C innerhalb 30 min [64].



Spektroskopische Daten von 54f:

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; δ [ppm]):

- $\delta = 1.37$ (s, 18H) tert. Butyl
- 1.49 (s, 9H) p-tert-Butyl
- 1.87 (s, 18H) o-tert-Butyl
- 7.64 (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}} \approx 3$ Hz; 2H) m-Ringprotonen

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	438	100	
$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	423	18	$m^* (438 \rightarrow 423) = 408.51$
$[423 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$	395	12	$m^* (438 \rightarrow 395) = 356.22$
$[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$	381	47	$m^* (438 \rightarrow 381) = 331.42$
$[381 - \text{C}_4\text{H}_8]^+$	325	12	
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	56	

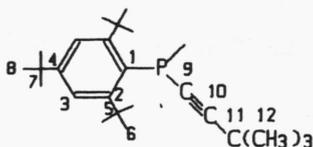
IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]):

- $\nu(\text{Ar-H})$: 3090, 3040 (w)
- $\nu(\text{C-H})$: 2960, 2910, 2900, 2870 (vs)
- $\nu(\text{C=C})$: 2200, 2160 (m)
- $\nu(\text{C=C})$: 1600 (m)
- $\nu(\text{Tms})$: 1280, 870 (vs)

$^{31}\text{P-NMR-Daten}$ (101.26 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$):

- $\delta = -72.21$ ppm (s)

^{13}C -NMR-Daten (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]; J[Hz]):



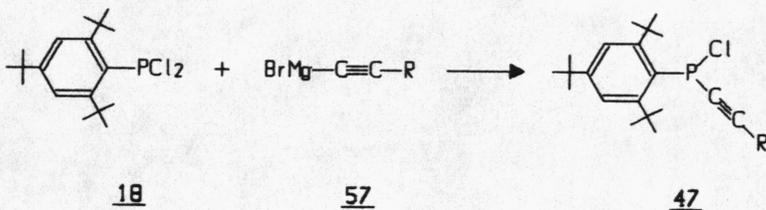
28.71 (d, $^3J_{\text{P/C}}=1.76$, C-11); 30.41 (s, C-12); 31.16 (s, C-8);
34.15 (d, $^4J_{\text{P/C}}=7.63$, C-6); 34.81 (s, C-7); 39.74 (d, $^3J_{\text{P/C}}=$
4.70, C-5); 76.59 (d, $^2J_{\text{P/C}}=2.93$, C-10); 116.01 (d, $^1J_{\text{P/C}}=12.33$,
C-9); 123.47 (d, $^3J_{\text{P/C}}=7.56$, C-3); 126.93 (d, $^1J_{\text{P/C}}=26.41$, C-1);
150.66 (d, $^4J_{\text{P/C}}=2.35$, C-4); 157.27 (d, $^2J_{\text{P/C}}=17.61$, C-2)

II.3. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan mit Acetylengrignard-Verbindungen

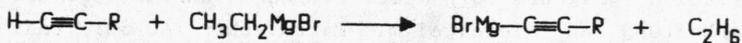
Die Darstellung von 1-Chloralkinylphosphanen 47 aus 18 erweist sich damit bislang als nicht möglich. Bei den Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Lithiumacetyliden 46 werden, unabhängig vom Molverhältnis und von Art und Größe der Substituenten, immer nur die Bis(alkinyl)phosphate 54 erhalten.

Deshalb versuchten wir die 1-Chloralkinylphosphate 47 durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit den sicher weniger reaktiven Acetylengrignard-Verbindungen 57 darzustellen.

In Acetylengrignard-Verbindungen besitzt die Kohlenstoff-Magnesium-Bindung zwar stark polaren, aber noch kovalenten Charakter. Die, aus dem wenig ausgeprägten carbanionischen Charakter resultierende Basizität ist wesentlich schwächer als die von Lithiumacetyliden und sollte deshalb die Bildung der 1-Chloralkinylphosphate 47 unterstützen.



Die Acetylengrignard-Verbindungen 57 werden allgemein durch Umgrignardierung aus den Acetylenen 55 und Ethylmagnesiumbromid dargestellt [58,65].



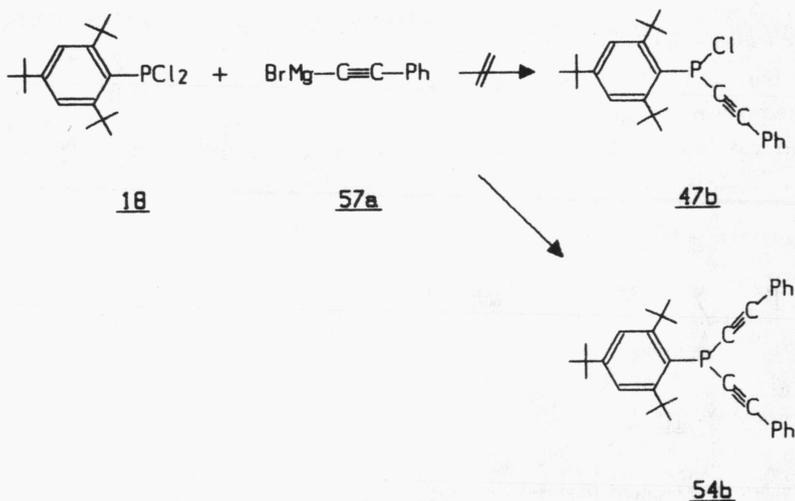
55

57

Versetzt man eine Lösung des Phenylacetylengrignards 57a in THF langsam mit einem Moläquivalent Dichlorphosphan 18 und refluxiert drei Stunden, so erhält man nach Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Benzol/Petrolether (40/60) (1:4) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 129-130°C.

Durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (60 MHz, CDCl_3/TMS) von 54b mit dem des erhaltenen Produkts sieht man, daß es sich hier wiederum nicht um das Phenylethynyl-1-chlorphosphan 47b handelt, sondern um das Bis(phenylethynyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 54b, Ausb. 17% (Versuch 9).

Ein korrekter Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe von 54b bestätigt diese Aussage.

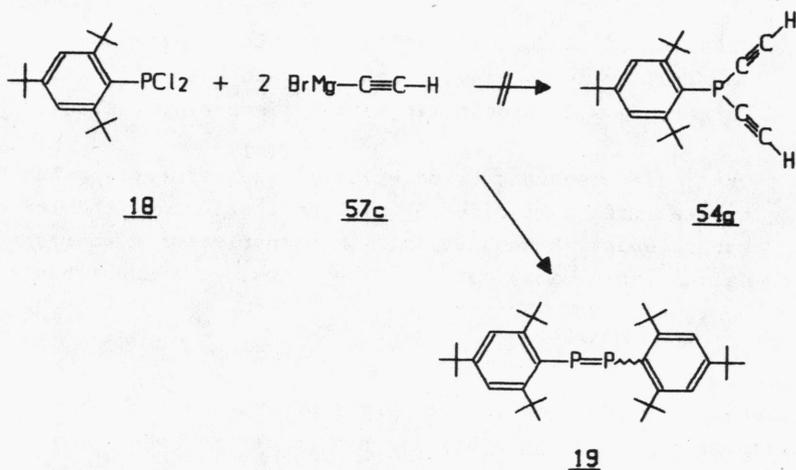


Auch die Umsetzung des Dichlorphosphans 18 mit dem tert.-Butylethynylgrignard 57b liefert nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel mit Petrolether (40/60) und Umkristallisation aus Ethanol ein farbloses, kristallines Produkt, Schmp. 107-108 °C, das nach Vergleich der spektroskopischen Daten von 54f eindeutig als das Disubstitutionsprodukt 54f identifiziert werden konnte (Versuch 10).

Auch hier konnte ein korrekter Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe das Ergebnis bestätigen.

Die Darstellung des Grundkörpers, des Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphans 54g, sollte durch Umsetzung von Dichlorphosphan 18 mit Ethynylmagnesiumbromid 42b - analog den bisherigen Ergebnissen und Untersuchungen von I.F. Arens und W. Veskuil [66] - erfolgen.

Tropft man zum Acetylen-Grignard 57c bei -78°C 0.5 Moläquivalent Dichlorphosphan 18 und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man nach Abtrennen der Salze ein dunkles, hochviskoses Reaktionsgemisch, aus dem nach Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol außer dem Zersetzungsprodukt 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 und 1,2-Bis(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)diphosphen 19 kein weiteres definiertes Produkt isoliert oder spektroskopisch identifiziert werden konnte (Versuch 11).



Der Acetylen-Grignard 57c wurde durch Einleiten von trockenem Acetylen bei -78°C in THF und anschließendem Zutropfen von Ethylmagnesiumbromidlösung unter stetiger Acetyleneinleitung dargestellt [67].

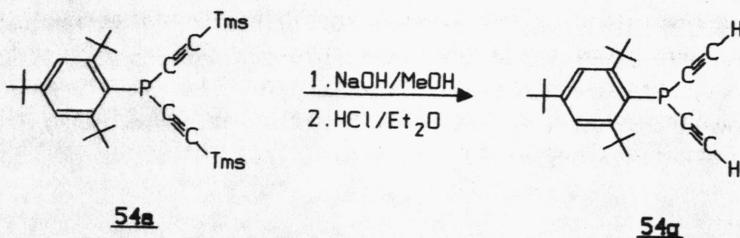
Da das Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 54g nicht durch Umsetzung von Dichlorphosphan 18 mit zwei Mol-äquivalenten Monoacetylen-Grignard dargestellt werden konnte, blieb nur noch die Möglichkeit im Bis(trimethylsilylethinyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 54a die beiden endständigen Trimethylsilylgruppen mit einer geeigneten Methode durch Wasserstoff zu ersetzen.



Zunächst stellte sich uns die Frage, welche in der Literatur bekannten Entsilylierungsmethoden am besten geeignet sein könnten:

- * Nach P.D. Lандor [68] gelingt die Entsilylierung von terminal trimethylsilyl-substituierten Acetylenen durch kurzzeitiges Behandeln mit methanolischer Natronlauge.
- * Über die Umsetzung trimethylsilyl-substituierter Acetylene mit alkoholischer Silbernitratlösung und anschließender Behandlung mit konzentrierter, wässriger Kaliumcyanidlösung als weitere Entsilylierungsmethode berichtete H.M. Schmidt [69].

Dargestellt werden konnte das Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 54g schließlich nach der Methode von P.D. Landor durch Umsetzung von 54a in Methanol mit Natronlauge (Reaktionszeit 30 s) und anschließendem Ausschütteln mit einem Salzsäure/Ether-Gemisch. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man farblose Kristalle, Schmp. 91-92°C, Ausb. 71% (Versuch 12).



Im IR-Spektrum (KBr) bestätigen Absorptionen bei 3300 bzw. 3270 cm^{-1} und 2050 cm^{-1} das Vorliegen von 54g.

$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$: 3300, 3270 cm^{-1} (s)
$\nu(\text{C}-\text{H})$: 2980, 2920, 2880 cm^{-1} (s)
$\nu(\text{C}=\text{C})$: 2050 cm^{-1} (m)
$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 cm^{-1} (m)

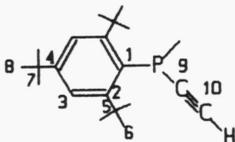
Auch im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 3) beobachtet man ein Singulett bei $\delta=3.23$ ppm, das aufgrund seiner Lage und Integration zwei acetylenischen Protonen zugeordnet werden kann. Das Signal der Trimethylsilylreste ist nicht mehr vorhanden.

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.25 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) erscheint die Phosphorresonanz bei $\delta=-68.72$ ppm - im Vergleich mit den bisher beschriebenen Bis(ethynyl)phosphanen zu etwas tieferem Feld verschoben.

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt ebenfalls die Bildung des Bis(ethynyl)phosphans 54g.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	326	79	
$[\text{M}-\text{H}]^+$	325	40	$m^*(326-325)=324.00$
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	311	46	$m^*(326-311)=296.69$
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	269	18	
$[311-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	255	17	
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100	

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]; J [Hz]) von 54g liegen die δ -Werte und die P/C-Kopplungen der acetylenischen Kohlenstoffatome im Bereich der in der Literatur bekannten Alkynylphosphate ($\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}^1\equiv\text{C}^2-\text{H}$: $\delta(\text{C}-1)=82.0$ ppm ($^1J_{\text{P}/\text{C}}=13.6$ Hz); $\delta(\text{C}-2)=96.5$ ppm ($^1J_{\text{P}/\text{C}}=1.9$ Hz)) [61].



31.06 (s, C-8); 34.06 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=7.30$, C-6); 34.87 (s, C-7); 39.75 (d, $^3J_{\text{P}/\text{C}}=4.64$, C-5) 82.14 (d, $^1J_{\text{P}/\text{C}}=10.62$, C-9); 96.63 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}}=12.61$, C-10); 123.78 (d, $^3J_{\text{P}/\text{C}}=9.29$, C-3); 151.88 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=2.65$, C-4); 158.02 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}}=17.91$, C-2).

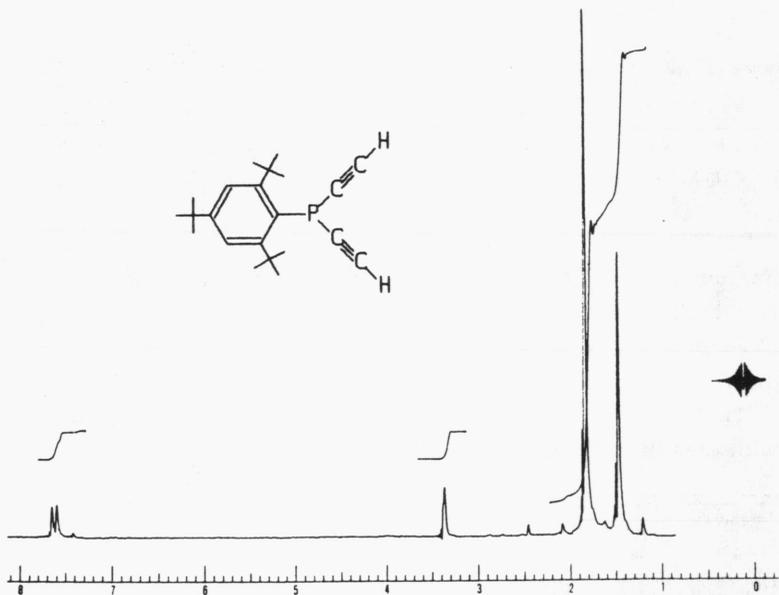


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3/TMS) von 54g

$\delta=1.33$ ppm (s, 9H) p-tert. Butyl
 1.72 ppm (s, 18H) o-tert. Butyl
 3.23 ppm (s, 2H) $\equiv\text{C}-\text{H}$
 7.43 ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=3.6$ Hz, 2H) m-Ringprotonen

In den folgenden Tabellen sind die UV-Daten (Tab. 1) und die wichtigsten ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten (Tab. 2) der Bis(alkinyl)-phosphane 54a-g zusammengestellt.

Tab. 1: UV-Daten (n-Hexan; λ_{max} [nm](ϵ)) von 54a-g:

<u>54a</u> R=Tms	220 (29.700); 235 sh (22.400); 282 (4.800)
<u>54b</u> R=Ph	220 (30.900); 245 sh (33.700); 253 (35.300); 265 sh (28.800); 287 sh (15.000)
<u>54c</u> R=Me	220 (22.300); 236 (19.000); 286 (4.700)
<u>54d</u> R=(CH_2) ₃ CH ₃	215 (11.500); 237 (8.800); 275 (2.300)
<u>54f</u> R= ^t Bu	218 (21.700); 236 (13.700); 284 (2.900)
<u>54g</u> R=H	222 (17.800); 235 sh (15.000); 278 (3.700)

Tab. 2: ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten (δ [ppm]; J [Hz]) von 54a-g:

	^{13}C -NMR		^{31}P -NMR
	C-9	C-10	
<u>54a</u> R=Tms	104.21 (d,12.61)	116.62 (d,3.98)	-70.20
<u>54b</u> R=Ph	104.20 (d,14.10)	87.28 (d,5.87)	-71.98
<u>54c</u> R=Me	104.76 (d,13.20)	76.80 (d,2.21)	-70.66
<u>54e</u> R=-C≡C-Tms	93.62 (d,16.43)	74.56 (d,10.56)	-63.13
<u>54f</u> R= ^t Bu	116.01 (d,12.33)	76.59 (d,2.93)	-72.21
<u>54g</u> R=H	82.14 (d,10.62)	96.63 (d,12.61)	-68.72

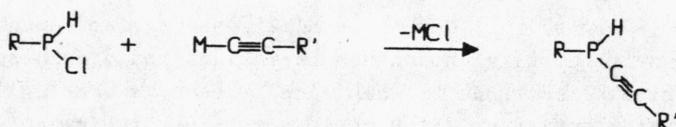
III. Synthese von Monoalkinylphosphanen

III.1. Einführung und Synthesestrategien

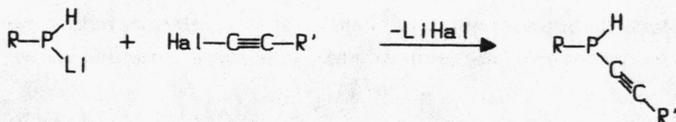
Wie bereits im letzten Kapitel ausführlich berichtet, führt eine 1:1 Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Lithiumacetylid 46 oder Acetylengrignard-Verbindungen 57 nicht zu den Alkynyl-1-chlorphosphanen 47, sondern immer zu den Disubstitutionsprodukten, den Bis(alkinyl)-phosphanen 54.

Für die Synthese von Mono(alkinyl)phosphanen boten sich zwei mögliche Wege an:

- * Kupplung von metallierten Acetylenen mit Monochlorphosphanen:



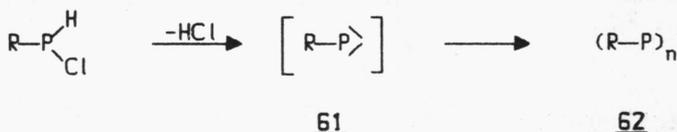
- * In einer hierzu inversen Reaktionsführung Umsetzung eines Monolithiumphosphids eines primären Phosphans mit Halogenacetylenen:



Das einzige, unseres Wissens bekannte Monolithiumphosphid ist das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-lithiumphosphid 58, das leicht durch Metallierung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59

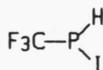
mit n-Butyllithium darstellbar [70] und nach Untersuchungen von K. Issleib [71] stabil ist. Allerdings sind die Halogenacetylene 60 relativ instabil und neigen zur Polymerisation und des öfteren zu explosionsartigen Zersetzungen.

Monohalogenphosphane sind nur dann stabil, wenn sie durch geeignete Substituenten am λ^3 -Phosphor elektronisch oder kinetisch stabilisiert werden. Ansonsten spalten sie spontan Chlorwasserstoff ab zu den entsprechenden Phosphiniden-Zwischenstufen 61 - entsprechend den Nitrenen und Carbenen -, die sofort zu den Cyclopolyposphanen 62 polymerisieren [72].



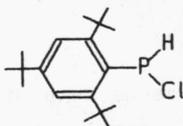
Als bis vor kurzem einziges stabiles Monohalogenphosphan war das Jod(trifluormethyl)phosphan 63 bekannt.

Die Stabilität dieser Verbindung ist das Resultat des elektronischen Einflusses der stark elektronenziehenden Trifluormethyl-Gruppe, die das freie Elektronenpaar am Phosphor, im Gegensatz zu Alkylphosphanen beeinflusst und die Energie der d-Orbitale so ändert, daß eine bessere π -Überlappung mit gefüllten Orbitalen der Nachbaratome eintreten kann [73].



63

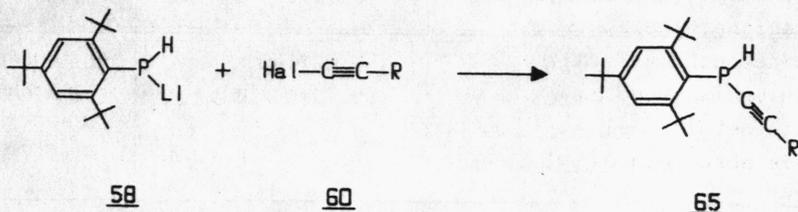
Ein Monochlorphosphan mit dem 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest sollte demnach kinetisch stabil und somit darstellbar sein.



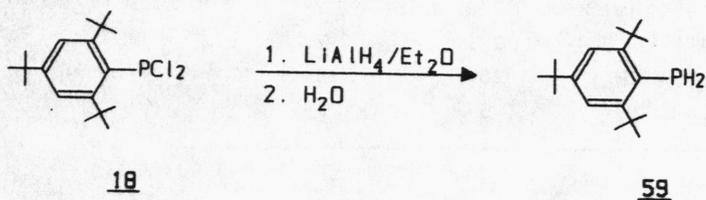
64

III.2. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-lithiumphosphid mit Halogenacetylenen

Die Umsetzung des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-lithiumphosphids 58 mit Halogenacetylenen 60 im Molverhältnis 1:1 sollte Mono(alkinyl)phosphane 65 liefern.



Edukt für die Darstellung des Lithiumphosphids 58 ist das 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59, das durch Modifizierung einer Vorschrift von K. Issleib [70] dargestellt werden konnte. Die Reduktion des Dichlorphosphans 18 mit Lithiumaluminiumhydrid in etherischer Lösung liefert nach hydrolytischer Aufarbeitung das primäre Phosphan 59 als farblose Kristalle. Schmp. 159-161°C. Der in der Literatur [70,71] angegebene Schmp. von 80°C weicht hiervon drastisch ab (Versuch 13).



Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CCl_4) zeigt für die Phosphanprotonen bei $\delta=4.35$ ppm ein Dublett mit einer Kopplung $^1J_{\text{P}/\text{H}}=206.5$ Hz in der erwarteten Größenordnung.

Auch im IR-Spektrum findet man für die $\text{PH-Valenzschwingung}$ im erwarteten Bereich eine charakteristische, breite Absorptionsbande mit drei Maxima bei 2140, 2360, 2290 cm^{-1} .

In Tabelle 3 sind die spektroskopischen Daten von 59 zusammengefaßt.

Tab.3: Spektroskopische Daten von 59:

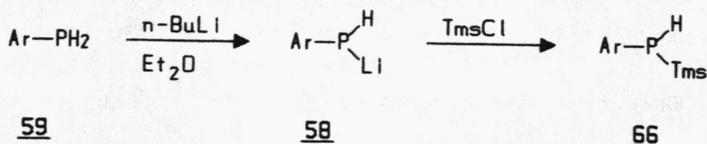
¹ H-NMR (60 MHz; CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]; J [Hz]	³¹ P-NMR (C ₆ D ₆ /C ₆ H ₆) δ [ppm]; J [Hz]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]
1.33 (s,9H) p-tBu 1.58 (s,18H) o-tBu 4.35 (d, ¹ J=206.5;2H) P-H 7.43 (d, ⁴ J=3.1;2H) Ar-H	- 127.48 (t, ¹ J=206.5)	2405,2360, 2090 (P-H)

Massenspektrum (EI/MS; 70 eV) von 59:

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
[M] ⁺	278	44
[M-H] ⁺	277	100
[M-CH ₃] ⁺	263	7
[263-PH] ⁺	231	21
[M-C ₄ H ₈] ⁺	222	7
[277-C ₄ H ₈] ⁺	221	7
[222-CH ₃] ⁺	207	25
[C ₄ H ₉] ⁺	57	73

Das 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 kann durch Metallierung mit 1 Moläquivalent n-Butyllithium oder Methyllithium in Ether in das Monolithiumphosphid 58 überführt werden [70,74].

Das tatsächliche Vorliegen eines Monolithiumphosphids wird durch die Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan zum Mono-(trimethylsilyl)phosphan 65 untermauert (Versuch 14).



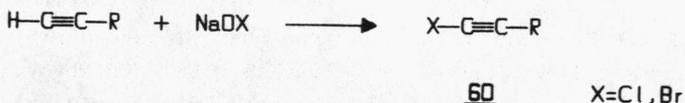
Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

Tab.4: Spektroskopische Daten von 66:

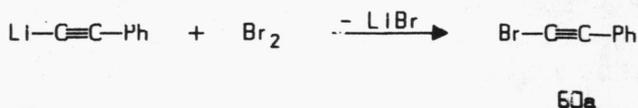
$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3/TMS) δ [ppm]; J [Hz]	$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]
-0.09 (d, $^3\text{J}=3;9\text{H}$) Tms 1.29 (s, 9H) o- $t\text{Bu}$ 1.60 (s, 18H) p- $t\text{Bu}$ 4.15 (d, $^1\text{J}=215;1\text{H}$) P-H 4.30 (d, $^4\text{J}=2.0;2\text{H}$) Ar-H	-130	2400 (P-H) 1250,850 (SiMe $_3$)

Halogenacetylene werden durch Umsetzung der Acetylene mit Natriumhypobromid bzw. -hypochlorid [75] oder durch Einwirken von Brom auf 1-Lithiumacetylide [76] meist als farblose Flüssigkeiten dargestellt.

Bei der destillativen Aufarbeitung der 1-Halogenacetylene ist ihre relative Instabilität besonders gegenüber Luftsauerstoff zu beachten.

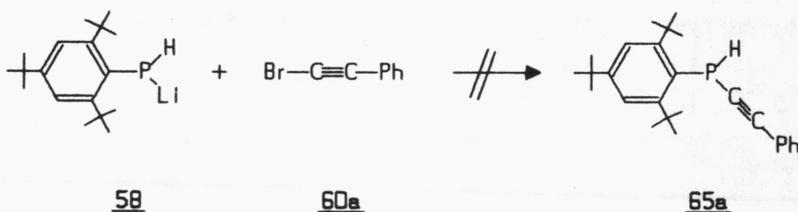


Wir konnten das 1-Brom-2-phenylacetylen 60a durch Umsetzung von 1-Lithium-2-phenylacetylen mit Brom bei -20°C , Sdp. $24\text{--}25^\circ\text{C}$, 0.1 Torr (Brechungsindex $n_D^{20}=1.6056$) synthetisieren (Versuch 15).



Eine Umsetzung des Monolithiumphosphids 58 mit 1-Brom-2-phenylacetylen 60a bei -78°C lieferte nach Abtrennen der Lithiumsalze und Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol ein gelbes, zähes Öl, aus dem durch Kugelrohrdestillation (Luftbadtemperatur 90°C , 10^{-2} Torr) ein farbloses, kristallines Produkt abgetrennt und NMR-spektroskopisch als 1,3,5-Tert-butylbenzol 52 identifiziert wurde.

Weitere definierte Produkte konnten aus dem orangen Rückstand der Kugelrohrdestillation nicht isoliert und identifiziert werden (Versuch 16).



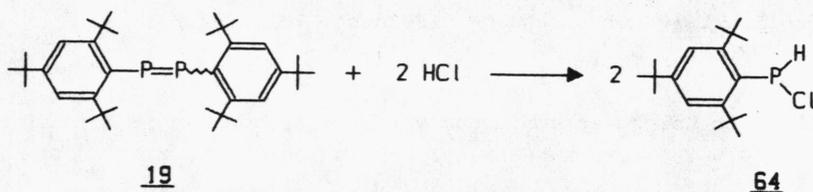
Nach diesem Befund führten wir keine weiteren Untersuchungen mit halogenierten Acetylenen durch, sondern versuchten mit der zweiten Methode, über die Monochlorphosphane, zu den Mono(alkinyl)phosphanen zu kommen.

III.3. Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan mit Lithiumacetyliden

III.3.1. Untersuchungen zur Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl-1-chlorphosphan

Das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 wurde erstmals von A.H. Cowley in der Literatur erwähnt [77].

Durch Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 19 mit trockenem Chlorwasserstoff postulierte er nach Spaltung der PP-Doppelbindung die Bildung des Monochlorphosphans 64. Identifiziert wurde 64 nur in Lösung durch HRMS (High Resolution Mass Spectrum) und einem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ($\delta=+26.4$ ppm; d, $^1J_{\text{P/H}}=215.0$ Hz); Versuche zur Isolierung von 64 wurde wegen der "zu erwartenden Instabilität" nicht angestellt.



Die Synthese des Monochlorphosphans 64 sollte nach unseren Überlegungen über drei Wege möglich sein:

1. Chlor-Wasserstoff-Austausch ausgehend vom Dichlorphosphan 18 durch geeignete Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Phenylsilan oder Tributylstannan.
2. Komproportionierung von Dichlorphosphan 18 mit dem primären Phosphan 59.
3. Partieller Wasserstoff-Chlor-Austausch im Phosphan 59 durch milde Chlorierungsmittel wie Hexachlorethan oder Tetrachlorkohlenstoff.

a) durch partielle Reduktion von Dichlorphosphan 18

Zunächst versuchten wir durch partielle Reduktion von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Hydridendonatoren zum Monochlorphosphan 64 zu gelangen.

Bei der Umsetzung von Dichlorphosphan 18 mit Phenylsilan in Benzol konnten wir trotz Variation der Reaktionsdauer und Temperatur keine Reaktion beobachten (bei Vorliegen von Monochlorphosphan 64 müßte im IR-Spektrum bei ca. 2400 cm^{-1} eine deutliche Absorption der P-H-Valenzschwingung sichtbar sein). Vor jeder Temperaturänderung wurde eine Probe IR-spektroskopisch untersucht. Nach Aufarbeitung erhielten wir das Edukt 18 nahezu quantitativ zurück (Versuch 17a).

Auch bei Verwendung von Tributylzinnhydrid als Wasserstoffüberträger und Variation der Reaktionsbedingungen konnte die Bildung von 64 nicht beobachtet werden. Es wurde wiederum nur das Edukt 18 zurückerhalten (Versuch 17b).

b) durch Komproportionierung von Dichlorphosphan 18 mit
2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59

Gelingt die Synthese von 64 aus dem Dichlorphosphan 18 und dem primären Phosphan 59 in einer Komproportionierungsreaktion?

Die beiden Komponenten wurden ohne Lösungsmittel langsam auf 90°C erhitzt. Vor jeder Temperaturerhöhung wurde wieder eine Probe $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch untersucht. Erst ab 80°C konnte eine leichte Orangefärbung der zum Teil geschmolzenen Reaktionsmischung beobachtet werden, wobei in den Spektren jedoch keine Veränderung sichtbar wurde.

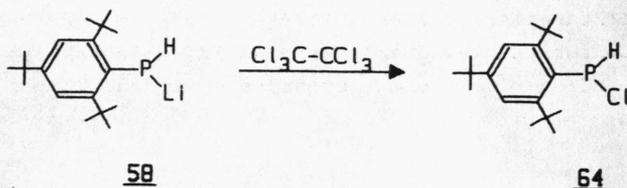
Nach ca. 30-minütigen Erwärmen der Mischung auf 90°C konnte eine Vertiefung der Orangefärbung beobachtet werden, wobei jedoch im IR-Spektrum keine, für die P-H-Valenzschwingung charakteristischen Absorptionsbanden sichtbar waren.

Auch im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CCl_4) traten keine Signale für ein Phosphanproton auf. Durch Vergleich des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ mit dem von Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 19 und aufgrund der intensiven Färbung kann man vermuten, daß sich durch HCl-Eliminierung z.T. das Diphosphen 19 gebildet hat, dessen Isolierung aber nicht möglich war (Versuch 17c).

c) durch partielle Chlorierung des primären Phosphans 59

Da eine Darstellung von 64, ausgehend von Dichlorphosphan 18 durch Chlor-Wasserstoff-Austausch offenbar nicht gelingt, blieb nur noch der Weg über das primäre Phosphan 59 und einem formalen Wasserstoff-Chlor-Austausch auf Umweg über das Monolithiumphosphid 58 und einem Lithium-Chlor-Austausch.

Zunächst versuchten wir Monolithiumphosphid 58 mit einem Chlorierungsmittel, z.B. Hexachlorethan, umzusetzen. Durch eine Halogen-Metall-Austauschreaktion sollte das Monochlorphosphan 64 gebildet werden:



Die Lösung des Monolithiumphosphids 58 wurde langsam zu einer Lösung von Hexachlorethan in Ether bei -78°C getropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Umkristallisation des festen, ockergelben Rohprodukts aus Toluol/Acetonitril konnten farblose Kristalle, Schmp. $155\text{--}157^\circ\text{C}$, Ausb. 42% isoliert werden (Versuch 17d).

Im IR-Spektrum (KBr) weist eine scharfe Absorptionsbande bei 2400 cm^{-1} , die für die P-H-Valenzschwingung charakteristisch

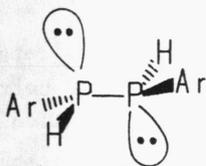
ist, auf das Vorliegen von Monochlorphosphan 64 hin.
Der Halogennachweis nach Beilstein verlief jedoch negativ.

Auch das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, C_6D_6) spricht nicht für 64, sondern eher für das Vorhandensein eines Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphans 67, das bereits von A.H. Cowley et al. [78] beschrieben wurde.

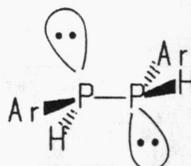
Das Massenspektrum konnte die Bildung des Diphosphans 67 bestätigen. Der Molekülpeak bei $m/z=554$ und das beobachtete Fragmentierungsschema sprechen für diese Annahme.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	554	8
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	497	7
$[\text{M}/2]^+$	277	100
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	36

Durch die Inversionsstabilität des Phosphors sollten von 67 zwei diastereomere Formen auftreten, die im ^{31}P - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für je zwei überlagerte AA'XX'-Halbspektren, die der meso- und der d,l-Form zugeordnet werden können, sorgen sollten.



meso-



d, l-Form

67

Alle gängigen Reinigungsversuche wie Umkristallisation (Acetonitril, Ethanol, Methanol, n-Hexan, Pentan), Sublimation oder Chromatographie führten nur zur Zersetzung von 64, die im IR-Spektrum durch das Verschwinden der P-H-Valenzschwingung bei 2400 cm^{-1} festgestellt wurde.

Da auch eine Umkristallisation bei tiefen Temperaturen aus n-Pentan sehr verlustreich war und außerdem keine deutliche Verbesserung zeigte, beschlossen wir das Rohprodukt, das nach NMR-Messungen eine Reinheit von mindestens 95% besitzt, für weitere Umsetzungen einzusetzen.

Im IR-Spektrum (Tabelle 5) von 64 wird die erwartete charakteristische Absorptionsbande bei 2400 cm^{-1} beobachtet.

Auch im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 4) ist das Phosphanproton bei $\delta=7.07\text{ ppm}$ deutlich zu erkennen und liegt mit seiner Kopplungskonstante $^1J_{\text{P/H}}=214.1\text{ Hz}$ im erwarteten Bereich.

Tab. 5: IR-Spektrum (KBr) von 64 und zum Vergleich von 24

	<u>64</u>	<u>24</u>
$\nu(\text{C-H})$	2960,2400,2860 (vs)	2960,2880 (vs)
$\nu(\text{P-H})$	2405 (w)	2405,2360,2090 (w)
$\nu(\text{C=C})$	1590 (m)	1590 (m)

Das Resonanzsignal im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.26 MHz; C_6D_6) erscheint bei $\delta=+22.9\text{ ppm}$ als Dublett ($^1J_{\text{P/H}}=214\text{ Hz}$) und stimmt somit mit dem Literaturwert [79] ($\delta=21.3\text{ ppm}$) überein.

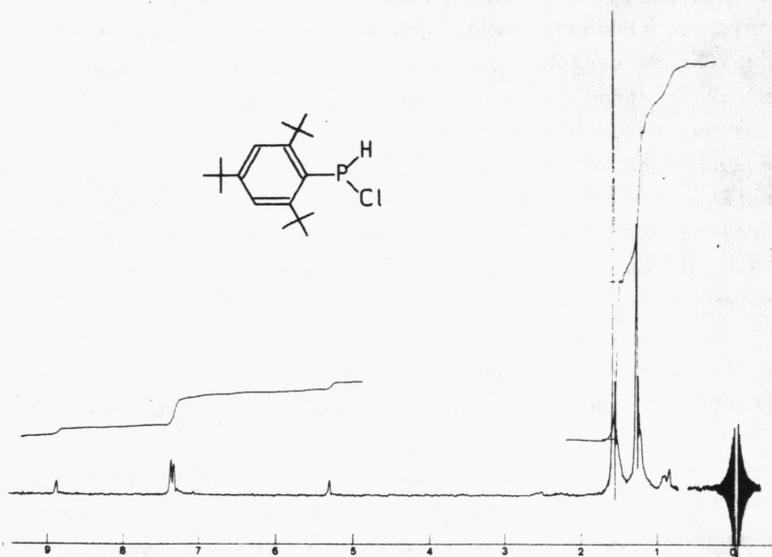


Abb. 4: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (60 MHz; CCl_4 ; δ [ppm]; J[Hz]) von 64

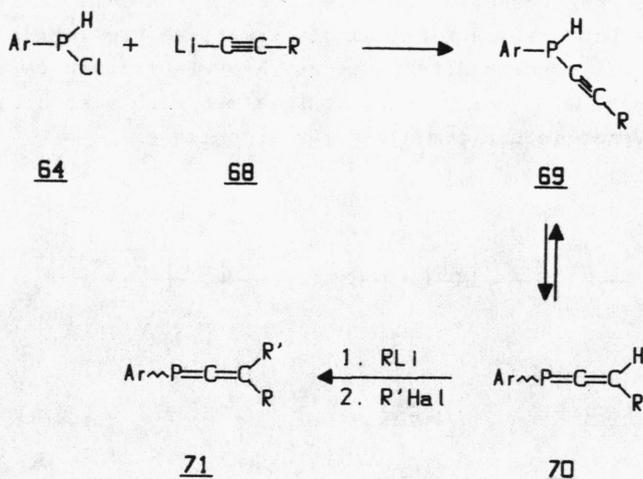
	<u>64</u> (in CCl_4)	Lit.-Werte [79] (in C_6D_6)
p-tert-Butyl	1.21 (s, 9H)	1.03 s, 9H)
o-tert-Butyl	1.52 (s, 18H)	1.43 (s, 18H)
P-H	7.07 (d, $^1J_{\text{P}/\text{H}}=214$; 1H)	7.07 (d, $^1J_{\text{P}/\text{H}}=211.8$; 1H)
m-Ringprotonen	7.34 (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=3.2$; 2H)	7.37 (d, $^1J_{\text{P}/\text{H}}=2.6$; 2H)

Beim längeren Aufbewahren, auch unter Stickstoffschutzgas, nimmt der Anteil an Monochlorphosphan 64 unter HCl-Abspaltung ab.

III.3.2. Umsetzungen von Monochlorphosphan mit Lithium-acetylid

Nachdem das "rohe" 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in guten Ausbeuten darstellbar war und relativ stabil ist, schien den Umsetzungen von 64 mit 1-Lithiumacetylid zu Mono(alkinyl)phosphanen nichts mehr im Weg zu stehen.

Wenn es möglich sein sollte, die Mono(alkinyl)phosphate 69 - analog der Alkin/Allen-Tautomerie - zu den Allenen 70 durch 1,3-H-Verschiebung umzulagern, könnte sich über eine Metallierung von 70 und anschließende Alkylierung ein allgemeiner Weg zu den Phosphaallen 71 eröffnen.



Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

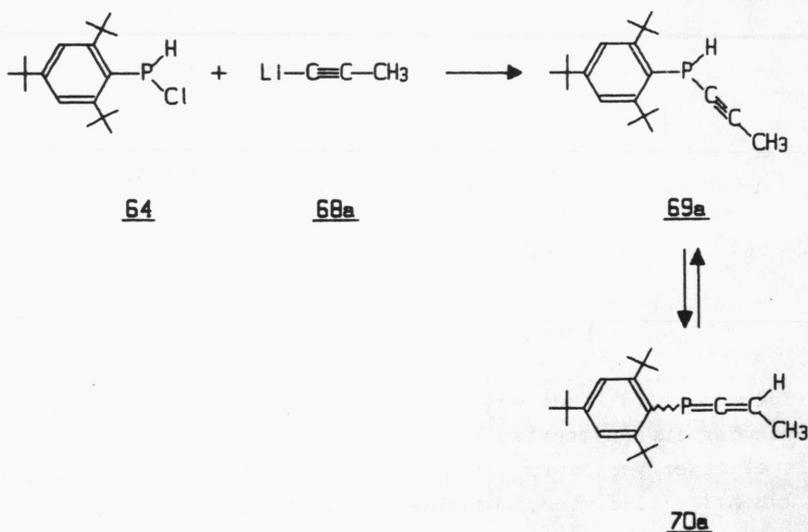
Allgemein sind Phosphaallene mit verschiedenen Resten R'≠R" wegen der Inversionsstabilität des Phosphors chiral.

Als einziger Vertreter ist bis dato das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-3,3-diphenylphosphaallen 32 bekannt [46,48].

Im folgenden werden die Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan **64** mit Lithiumacetylid **68** beschrieben. Die Lithiumacetylide werden durch Umsetzung der entsprechenden Acetylene mit n-BuLi in Hexan oder THF in der Kälte dargestellt.

Versetzt man das Monochlorphosphan **64** in THF bei Raumtemperatur langsam mit einem Moläquivalent Propinylolithium **68a** und läßt 4 h bei Raumtemperatur abreagieren, so erhält man nach der Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel mit Petrolether (40/60) ein gelb-oranges Öl, das beim Anreiben mit Ethanol farblos kristallisiert, Schmp. 69-70.5°C (Versuch 18).

Wie die spektroskopischen Daten zeigen, handelt es sich hier überraschenderweise nicht um das erwartete Propinyl-1-H-phosphan **69a**, sondern direkt um das $\lambda^3\sigma^2$ -1-Phosphabut-1,2-dien **70a**, Ausb. 17%. Der Bildung von **69a** muß sich also direkt eine 1,3-H-Verschiebung zum Allen **70a** anschließen:



Im IR-Spektrum (KBr) sind die charakteristische P-H-Valenzschwingung bei 2400 cm^{-1} und die acetylenische Streckschwingung bei 2100 cm^{-1} nicht zu beobachten. Allerdings wird in dem für Allene charakteristischen Bereich von 1950 cm^{-1} ebenfalls keine Absorption beobachtet.

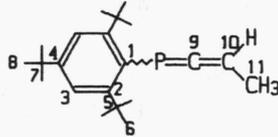
Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 5) unterstützt die Allenstruktur. Die beobachtete Kopplungskonstante des Dubletts bei $\delta=5.44$ ppm ist mit 26.74 Hz für ein Phosphanproton deutlich zu niedrig, für eine allenische $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}}$ -Kopplung aber im erwarteten Bereich. Im gespreizten Spektrum sieht man, daß das Dublett weiter aufgespalten ist. Das allenische Proton koppelt demnach nicht nur mit dem Phosphor, sondern auch mit den Protonen der Methylgruppe, so daß sich als Aufspaltungsmuster ein Dublett eines Quartetts ergibt.

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) mit dem Molekülpeak $m/z=316$ und dem Fragmentierungsmuster bestätigt ebenfalls das Vorliegen des Phosphaallens.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	316	18
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	301	4
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	260	61
$[260-\text{CH}_3]^+$	245	53
$[260-\text{C}_2\text{H}_5]^+$	231	33
$[260-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	204	29
$[204-\text{CH}_3]^+$	189	28
$[204-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	148	29
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100

Die Resonanz im $^{31}\text{P}(^1\text{H})\text{-NMR-Spektrum}$ (101.25 MHz, C_6D_6) erscheint bei $\delta=+66.59$ ppm, also im Bereich des in der Literatur bekannten Phosphaallens ($\text{ArP}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2$: $\delta=+72.1$ ppm [46, 48]). Im protonengekoppelten Spektrum wird ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=26.91$ Hz beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]) liegen die δ -Werte und die P/C-Kopplungen im Bereich des von M. Yoshifuji beschriebenen Phosphaallens 32 [46] (C-9: 237.6 ppm ($d, {}^1J_{\text{P/C}}=26.6$ Hz); C-10: 128.3 ppm ($d, {}^2J_{\text{P/C}}=6.4$ Hz)).



13.66 ($d, {}^3J_{\text{P/C}}=13.97$; C-11); 31.44 (s, C-8); 33.50 ($d, {}^4J_{\text{P/C}}=8.09$; C-6); 34.98 (s, C-7); 38.39 (s, C-5); 105.71 ($d, {}^2J_{\text{P/C}}=12.50$; C-10); 122.09 (s, C-3); 132.99 ($d, {}^1J_{\text{P/C}}=62.51$; C-1); 149.74 (s, C-4); 154.15 ($d, {}^2J_{\text{P/C}}=2.94$; C-2); 240.26 ($d, {}^1J_{\text{P/C}}=27.94$; C-9)

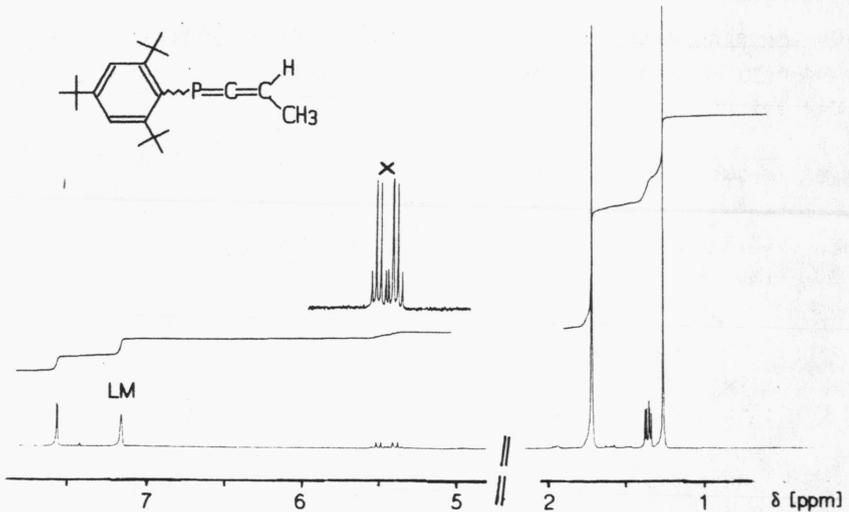


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz; C_6D_6) von 70a, \times vergrößert

$\delta=1.25$ ppm	(s, 9H)	p-tert. Butyl
1.35 ppm	(dd, ${}^3J_{\text{H/H}}=7.37$ Hz, ${}^4J_{\text{P/H}}=2.62$ Hz, 3H)	-CH ₃
1.71 ppm	(d, ${}^5J_{\text{P/H}}=0.67$ Hz, 18H)	o-tert. Butyl
5.44 ppm	(dq, ${}^3J_{\text{H/H}}=7.35$ Hz, ${}^3J_{\text{P/H}}=26.74$ Hz, 1H)	=C-H
7.56 ppm	(d, ${}^4J_{\text{P/H}}=1.62$ Hz, 2H)	m-Ringprotonen

Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Lithiumphenylacetylid 68b

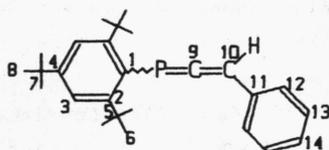
Tropft man eine Lösung von Lithiumphenylacetylid 68b (dargestellt durch Umsetzung von Phenylacetylen in THF mit einem Moläquivalent n-BuLi bei 0°C) zu einer auf -78°C abgekühlten Lösung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in Hexan und läßt langsam über Nacht auf Raumtemperatur kommen, so erhält man nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel 60 mit Ether ein oranges Öl, das beim Anreiben mit Acetonitril langsam gelb auskristallisiert, Schmp. 100-103°C.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen geht auch hier klar hervor, daß es sich nicht um das Phenylethynyl-1-H-phosphan 69b, sondern um das entsprechende 3-H-Phosphaallen 70b handelt, Ausb. 37% (Versuch 19).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; C_6D_6 ; $\delta[\text{ppm}]$; $J[\text{Hz}]$) zeigt wieder ein Dublett ($\delta=6.54$ ppm) mit einer Kopplungskonstante von 26.97 Hz, die für ein Phosphanproton zu klein ist, aber für ein 3-H-Phosphaallen in der erwarteten Größenordnung liegt. Die Lage des Dubletts ist im Gegensatz zu 70a zu niedrigerem Feld verschoben, wofür sicherlich der magnetische Anisotropieeffekt des Phenylrestes verantwortlich gemacht werden kann.

$\delta=1.24$	(s, 9H)	p-tert. Butyl
1.72	(d, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=0.59, 18\text{H}$)	o-tert. Butyl
6.59	(d, $^3J_{\text{P}/\text{H}}=26.97, 1\text{H}$)	=C-H
7.16	(m, 5H)	Ph
7.55	(d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.72, 2\text{H}$)	m-Ringprotonen

Im Vergleich zum Phosphaallen 70a ist bei 70b im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; C_6D_6 ; $\delta[\text{ppm}]$; $J[\text{Hz}]$) der C-10-Kohlenstoff zu tieferem Feld verschoben. Hierfür müssen sicherlich elektronische Effekte verantwortlich gemacht werden.



31.38 (s, C-8); 33.68 (d, $^5J_{P/C}=7.35$; C-6); 34.95 (s, C-7); 38.26 (s, C-5); 113.42 (d, $^2J_{P/C}=10.51$; C-10); 122.26 (d, $^3J_{P/C}=1.21$; C-3); 128.23 (s, C-1); 128.49 (s, C-11, C-12, C-13, C-14); 149.98 (s, C-4); 154.31 (d, $^2J_{P/C}=3.64$; C-2) 240.47 (d, $^1J_{P/C}=25.74$; C-9)

Im 1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (101.25 MHz; C_6D_6) von **70b** tritt das Resonanzsignal mit $\delta=+78.64$ ppm im Bereich von **70a** auf. Auch hier kann man im protonengekoppelten Spektrum ein Dublett ($^3J_{P/H}=26.58$ Hz) mit Feinstruktur beobachten.

Auch im IR-Spektrum (KBr) findet man keine für die P-H- oder die (C=C)-Schwingungen charakteristischen Absorptionen.

$\nu(=C-H)$: 3080, 3060, 3020 (w)

$\nu(-C-H)$: 2950, 2930, 2800, 2860 (s)

$\nu(C=C)$: 1590 (m)

Massenspektrum (EI/MS; 70 eV):

Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
[M] ⁺	378	2	
[M-C ₄ H ₈] ⁺	322	10	m* (378→322)=274.30
[322-H] ⁺	321	10	
[322-C ₄ H ₉] ⁺	265	23	
[322-C ₆ H ₄] ⁺	246	15	
[246-CH ₃] ⁺	231	100	m* (246→231)=216.41
[C ₄ H ₉] ⁺	57	61	

Nachdem wir nun bei den Umsetzungen von 64 mit Propinyl-
lithium und Lithiumphenylacetylid in beiden Fällen das entspre-
chende 3-H-Phosphaallen erhielten, versuchten wir durch ana-
loge Umsetzungen weitere Phosphaallene darzustellen.

Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Lithium-tert.butylace-
tylid 68c in THF zum Phosphaallen 70c

Die Metallierung zum Lithium-tert.butylacetylid 68c erfolgt
durch Umsetzung einer äquimolaren Menge n-BuLi in THF mit
tert. Butylacetylen bei -78°C innerhalb 30 min [64].

Setzt man das Monochlorphosphan 64 mit Lithium-tert.butylace-
tylid 68c in THF bei -78°C um, erhält man nach Abtrennen der
Salze ein gelbes Öl, das durch Versetzen mit wenig Ethanol
zur Kristallisation gebracht werden kann. Man erhält in 35%
Ausb. farblose Kristalle, Schmp. $86-87.5^{\circ}\text{C}$ (Versuch 20).

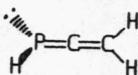
Spektroskopische Untersuchungen bestätigen auch hier wieder
das Vorliegen des 3-H-Phosphaallens 70c.

Im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegen die δ -Werte und P/H-
bzw. P/C-Kopplungen im erwarteten Bereich.

Das IR-Spektrum zeigt neben den üblichen Absorptionen für
aromatische und aliphatische C-H-Valenzschwingungen eine
Bande bei 1730 cm^{-1} mittlerer Intensität.

Handelt es sich hier um eine Allenschwingung?

Eine Absorptionsbande zwischen 1600 und 2300 cm^{-1} kann nicht
als Allenschwingung beobachtet werden. Eine Erklärung liefert
die "ab-initio"-Rechnung von M.T. Nguyen und A.F. Hegarty
[80] am Beispiel des unsubstituierten Phosphaallens 72.



72

Diese Rechnung zeigt, daß es keine Normalschwingung gibt, die die gesamte Phosphaallen-Einheit einbezieht, sondern zwei unabhängig voneinander existierende Streckschwingungen der C=C ($\approx 1987 \text{ cm}^{-1}$) und P=C-Einheit ($\approx 789 \text{ cm}^{-1}$). Die theoretisch erhaltenen Frequenzen zeigen im allgemeinen eine Abweichung von den gemessenen Frequenzen, die aber durch einen Korrekturfaktor kompensiert werden kann.

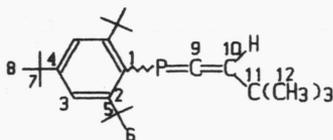
Berücksichtigt man die Substituenteneinflüsse, so kann man die gefundenen Absorptionen bei 1730 cm^{-1} im 3-tert. Butyl-3-H-phosphaallen 70c der C=C-Streckschwingung des Phosphaallengerüsts zuordnen.

Spektroskopische Daten von 70c:

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]):

$\delta = 0.89$	(s, 9H)	tert. Butyl
1.24	(s, 9H)	p-tert. Butyl
1.73	(d, $^5\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 0.67, 18\text{H}$)	o-tert. Butyl
5.69	(d, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 27.63, 1\text{H}$)	=C-H
7.53	(d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 1.61, 2\text{H}$)	m-Ringprotonen

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]):



30.24	(s, C-12)	31.38	(s, C-8)	33.88	(d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 7.35, \text{C-6}$)
34.40	(d, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 10.30, \text{C-11}$)	34.88	(s, C-7)	38.54	(d, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 6.62, \text{C-5}$)
122.00	(d, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 1.47, \text{C-3}$)	122.96	(d, $^2\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 12.50, \text{C-10}$)	133.09	(d, $^1\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 63.98, \text{C-1}$)
149.61	(s, C-4)	154.35	(d, $^2\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 2.94, \text{C-2}$)	236.83	(d, $^1\text{J}_{\text{P}/\text{C}} = 28.68, \text{C-9}$)

$^{31}\text{P-NMR-Daten}$ (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$):

$\delta = +77.81 \text{ ppm}$	(d, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 28.03 \text{ Hz}$)
-------------------------------	---

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
[M] ⁺	358	17	
[M-CH ₃] ⁺	343	8	
[M-C ₄ H ₈] ⁺	302	46	
[302-CH ₃] ⁺	287	26	m* (302→287) = 272.75
[302-C ₄ H ₈] ⁺	246	29	
[302-C ₄ H ₉] ⁺	245	69	
[302-C ₅ H ₁₀] ⁺	232	23	
[246-CH ₃] ⁺	231	14	
[246-C ₄ H ₆] ⁺	190	19	
[245-C ₄ H ₈] ⁺	189	15	
[190-C ₄ H ₈] ⁺	134	10	
[C ₄ H ₉] ⁺	57	100	

IR-Spektrum (KBr [cm⁻¹]):

- ν(=C-H) : 3100 (w)
- ν(-C-H) : 2970, 2905, 2880 (s)
- ν(P=C=C) : 1730 (m)
- ν(C=C) : 1600 (m)

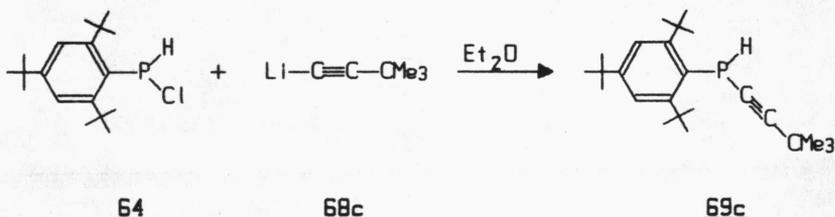
Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Lithium-tert.butylacetylid 68c in Ether

Nachdem wir bisher alle beschriebenen Reaktionen in abs. THF durchgeführt hatten, versuchten wir eine analoge Umsetzung, am Beispiel des tert. Butylacetylen in einem unpolaren Lösungsmittel:

Tropft man bei -78°C zu einer Lösung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in einem n-Hexan/Ether-Gemisch die Lösung von 1-Lithium-tert.butylacetylid 68c (dargestellt durch Umsetzung von tert. Butylacetylen in Ether mit einer

äquimolaren Menge n-Buli bei -70°C innerhalb 1 h) und läßt langsam über Nacht auf Raumtemperatur kommen, so erhält man nach Abtrennen der Salze und nach Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) ein gelbes Öl, das nach längerem Stehen gelblich kristallisiert. Die Umkristallisation aus Ethanol liefert in 30-proz. Ausb. farblose Kristalle, Schmp. $88.5-90^{\circ}\text{C}$ (Versuch 21).

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich hier überraschenderweise um das Alkynyl-1-H-phosphan 69c und nicht um das 3-H-Phosphaallen 70c handelt.



Das IR-Spektrum (KBr) bestätigt mit $\nu(\text{C}\equiv\text{C})=2090\text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen einer Acetylenstruktureinheit und mit $\nu(\text{P}-\text{H})=2410\text{ cm}^{-1}$ das Vorhandensein eines Phosphanprotons.

Abb. 6 zeigt die IR-Spektren von 69c und 70c.

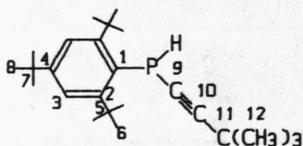
Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; C_6D_6) findet man bei $\delta=5.92\text{ ppm}$ ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 245.04 Hz, die in der Größenordnung eines Phosphanprotons liegt.

- $\delta=1.01\text{ ppm}$ (s,9H) tert. Butyl
- 1.22 ppm (s,9H) p-tert. Butyl
- 1.74 ppm (s,18H) o-tert. Butyl
- 5.92 ppm (d, $^2J_{\text{P}/\text{H}}=245.04\text{ Hz}$, 1H) P-H
- 7.60 ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.68\text{ Hz}$, 2H) m-Ringprotonen

Im $^{31}\text{P}(^1\text{H})\text{-NMR-Spektrum}$ (101.25 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) von 69c liegt das Resonanzsignal, im Gegensatz zu 70c ($\delta=+77.81\text{ ppm}$), sehr stark zu hohem Feld verschoben bei $\delta=-98.86\text{ ppm}$, was sicherlich nicht nur durch den diamagnetischen Anisotropieeffekt

der Acetylen­gruppe erklärt werden kann. Im protonengekoppel­ten Spektrum erscheint ein Dublett ($^1J_{P/H}=244.41$ Hz) mit Feinstruktur.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]) zeigt, daß die δ -Werte von 69c im Gegensatz zu 70c zu höherem Feld verschoben sind. Die Kopplungskonstante über eine Bindung ($^1J_{P/C}$) und auch die vicinale Kopplungskonstante ($^2J_{P/C}$) ist beim Alkynyl-1-H-phosphan 69c niedriger als beim 3-H-Phospha­allen 70c.



30.54 (s,C-12); 31.29 (s,C-8); 32.67 (s,C-11) 33.89 (d, $^1J_{P/C}=7.18$,C-6); 35.00 (s,C-7); 38.69 (s,C-5); 76.28 (d, $^1J_{P/C}=18.47$ C-9); 112.64 (d, $^1J_{P/C}=1.03$,C-10); 122.71 (d, $^2J_{P/C}=4.17$,C-3); 127.71 (d, $^3J_{P/C}=26.16$,C-1); 150.47 (s,C-4); 155.73 (d, $^2J_{P/C}=10.26$,C-2).

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[M]^+$	358	83	
$[M-H]^+$	357	100	
$[M-CH_3]^+$	343	72	$m^* (358-343)=328.63$
$[M-C_3H_7]^+$	315	18	
$[M-C_4H_9]^+$	301	65	$m^* (358-301)=253.10$
$[343-C_4H_8]^+$	287	14	
$[343-C_5H_9]^+$	273	12	
$[301-C_4H_8]^+$	245	25	
$[287-C_4H_6]^+$	231	26	
$[C_4H_9]^+$	57	98	

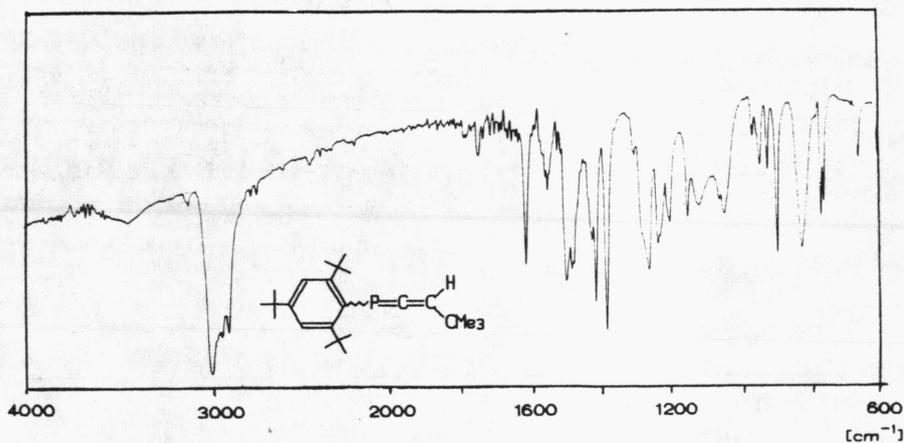
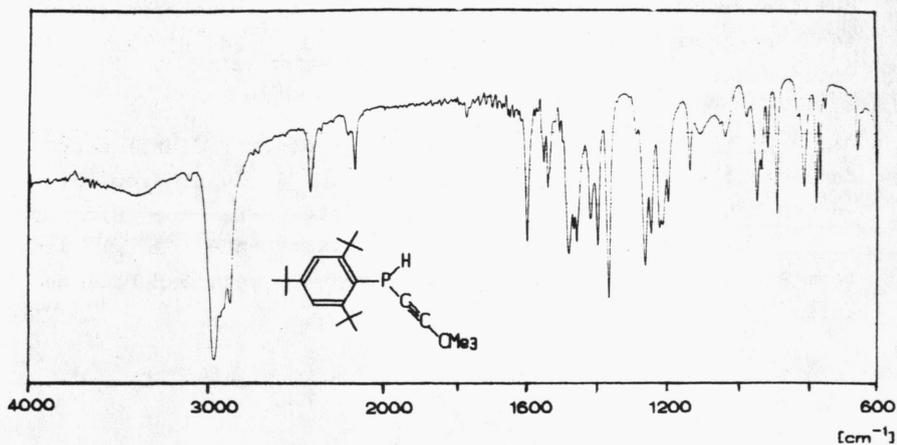
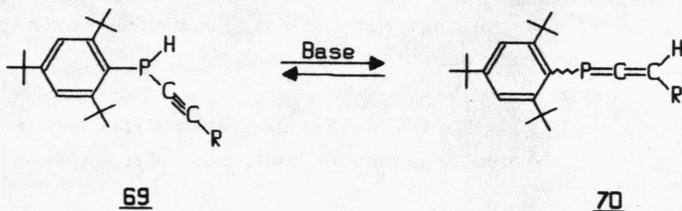


Abb. 6: IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) von 69c und 70c

	<u>69c</u>	<u>70c</u>
$\nu(\text{C-H})$	2970, 2830, 2900, 2870 (vs)	2970, 2905, 2880 (s)
$\nu(\text{P-H})$	2410 (w)	-----
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2200, 2160 (w)	-----
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1600 (m)	1600 (m)

Das Ergebnis der letzten Umsetzung läßt vermuten, daß die Bildung der Allene bzw. Acetylene vom Solvens und damit von der Solvataion des Lithioacetylen abhängig ist. In THF ist vermutlich die Solvataion des Lithioacetylids so groß, daß die Lithium-Kohlenstoff-Bindung nahezu ionischen Charakter besitzt. Das daraus resultierende Carbanion ist eine starke Base und könnte bereits gebildetes Acetylen 69 basenkatalysiert in das tautomere Allen 70, analog der Propargylumlagerung umlagern.

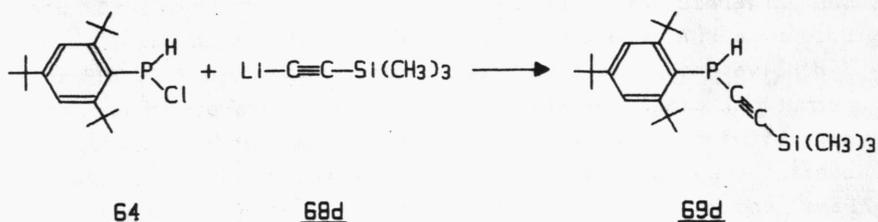


In Ether dagegen hat die Lithium-Kohlenstoff-Bindung aufgrund einer schlechteren Solvataion mehr kovalenten Charakter und die Stärke der daraus resultierenden Base ist offenbar zu gering, um die Acetylen/Allen-Tautomerie zu katalysieren.

Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Lithiumtrimethylsilylacetylid 68d

Tropft man bei -78°C zu Monochlorphosphan 64 in n-Hexan eine Lösung von Lithium-trimethylsilylacetylid (dargestellt durch Umsetzung von Trimethylsilylacetylen in Ether mit einem Mol-äquivalent n-BuLi bei -50°C innerhalb 30 min) und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen, so erhält man nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit PE (40/60) ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Ethanol farblos kristallisiert, Schmp. $91-93^{\circ}\text{C}$ (Versuch 22).

Spektroskopische Daten zeigen, daß es sich hier, wie schon vermutet um Trimethylsilylethynyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69d handelt (Ausb. 42%):



Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 7) erscheint das Phosphanproton bei $\delta=5.81$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P}/\text{H}}=247.4$ Hz im erwarteten Bereich.

Das Massenspektrum (70eV; EI/MS) bestätigt mit dem Molekülpeak $m/z=374$ und dem Fragmentierungsmuster die Molekülstruktur.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	374	73	
$[\text{M}-\text{H}]^+$	373	76	
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	359	55	
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	318	22	
$[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$	301	72	
$[\text{318}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	262	30	
$[\text{262}-\text{CH}_3]^+$	247	16	$m^*(262+247)=232.86$
$[\text{C}_{17}\text{H}_{27}]^+$	231	50	
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100	
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	96	

Das Resonanzsignal im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.25 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) liegt als Dublett bei $\delta=-97.21$ ppm ($^1J_{\text{P}/\text{H}}=246.33$ Hz) und ist, wie schon bei 69c beobachtet, stark zu hohem Feld verschoben.

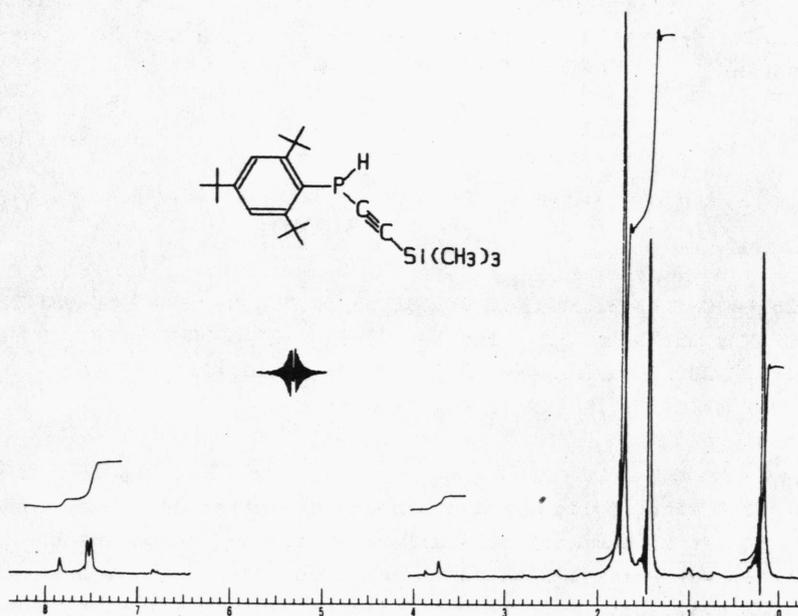


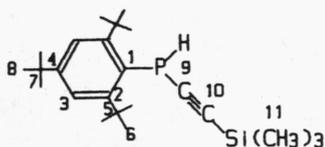
Abb. 7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$):

$\delta=0.20$ ppm	(s,9H)	Tms
1.44 ppm	(s,9H)	p-tert.Butyl
1.76 ppm	(s,18H)	o-tert.Butyl
5.81 ppm	(d, $^1J_{\text{P}/\text{H}}=247.4$ Hz, 1H)	-P-H
7.55 ppm	(d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=2.9$ Hz, 2H)	m-Ringprotonen

Im IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) sind alle, für Alkinyl-1-H-phosphane charakteristischen Absorptionsbanden vorhanden.

$\nu(\text{C-H})$: 2980, 2920, 2890	(s)
$\nu(\text{P-H})$: 2420	(w)
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2120	(w)
$\nu(\text{C-C})$: 1610	(m)
$\nu(\text{SiMe}_3)$: 1270, 1260, 870, 850	(vs)

Auch im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; C_6D_6 ; $\delta(\text{ppm})$; $J(\text{Hz})$) sind die δ -Werte, ähnlich wie bei 69c, zu höherem Feld verschoben.



0.26 (s, C-11); 31.36 (s, C-8); 33.95 (d, $^4J_{\text{P/C}}=7.04$, C-6); 35.12 (s, C-7); 38.75 (s, C-5); 106.19 (d, $^1J_{\text{P/C}}=27.58$, C-9); 111.28 (s, C-10); 123.02 (d, $^3J_{\text{P/C}}=4.70$, C-3); 128.52 (d, $^1J_{\text{P/C}}=41.08$, C-1); 150.97 (s, C-4); 155.97 (d, $^2J_{\text{P/C}}=10.56$, C-2)

Um auch eine mögliche Solvensabhängigkeit bei der Umsetzung von 64 mit Lithium-trimethylsilylacetylid 68d zu untersuchen, führten wir analoge Reaktionen in einem Ether/THF-Gemisch und in THF allein aus. In beiden Fällen erhielten wir aber ausschließlich das Alkynyl-1-H-phosphan 69d.

Wir müssen uns nun die Frage stellen, warum beim Trimethylsilylacetylen im Gegensatz zu tert. Butylacetylen die Bildung des Phosphaallens 70 nicht solvensabhängig ist.

Eine sterische Hinderung für die Bildung des Allens kann ausgeschlossen werden, da die tert. Butyl- und Trimethylsilylgruppe etwa die gleiche Raumerfüllung haben. Als weiterer Erklärungsversuch verbleibt nur noch die Möglichkeit elektronischer Effekte der Trimethylsilylgruppe, die die Acetylen-Allen-Tautomerie verhindern könnten.

III.4. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan mit Acetylengrignard-Verbindungen

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, hängt es von der Natur des Solvens ab, ob sich bei der Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Lithiumacetylid 68 ein Alkynyl-1-H-phosphan 69 oder sein tautomeres 3-H-Phosphaallen 70 bildet.

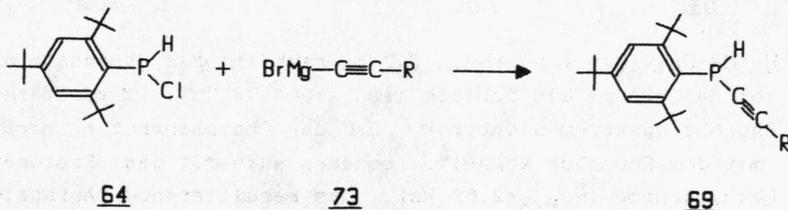
Die Basenstärke von Lithiumorganyleen ist sehr stark von der Solvationsfähigkeit des Solvens abhängig:

In gut solvatisierenden Lösungsmitteln reicht die Basenstärke aus, um bereits gebildete Alkynyl-1-H-phosphate basenkatalysiert in die tautomeren 3-H-Phosphaallene umzulagern.

In schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln dagegen scheint die Basenstärke zu gering, um die Acetylen/Allen-Tautomerisierung zu katalysieren.

In Acetylengrignard-Verbindungen besitzen die Kohlenstoff-Magnesium-Bindungen zwar auch polare, aber deutlicher kovalente Charakter. Die Basizität von Grignardverbindungen ist wesentlich schwächer als die von Lithiumacetyliden und sollte in unserem Fall nicht ausreichen, um eine Acetylen-Allen-Tautomerie zu katalysieren.

Aus diesem Grund untersuchten wir Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit Acetylengrignard-Verbindungen 73, die nach diesen Überlegungen ausschließlich zu den Alkynyl-1-H-phosphanen 69 führen sollten.



Im folgenden werden Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit Acetylen-grignard-Verbindungen 73 von 1-Propin, Phenylacetylen und tert. Butylacetylen beschrieben.

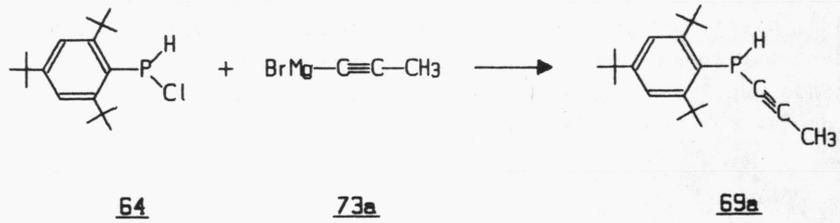
Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Propinylmagnesiumbromid

Die Methylacetylen-grignard-Verbindung 73a wurde, wie Acetylen-grignard-Verbindungen allgemein, durch Umgrignardierung von Ethylmagnesiumbromid mit 1-Propin dargestellt.

Dabei wurde bei 20°C in eine Lösung von Ethylmagnesiumbromid in THF Propin eingeleitet und 20 min weitergerührt [81].

Zur Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit dem Methylacetylen-grignard versetzt man die Lösung von 64 in THF bei Raumtemperatur mit der Acetylen-grignard-Verbindung 73a und refluxiert 30 min. Nach Abfritten der Salze erhält man ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Ethanol farblos kristallisiert, Schmp. 102.5-104°C.

Hierbei handelt es sich, wie spektroskopische Untersuchungen zeigen, tatsächlich um das Propinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69a, Ausb. 41% (Versuch 23).



Im ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz; C₆D₆) erscheint das Phosphanproton bei δ=5.97 ppm als Dublett (¹J_{P/H}=244.70 Hz). Im verstärkten 250 MHz-Spektrum sieht man, daß das Phosphanproton nicht nur mit dem Phosphor koppelt, sondern auch mit den Protonen der Methylgruppe (⁵J_{H/H}=2.69 Hz). Das resultierende Aufspaltungsmuster ist ein Dublett vom Quartett.

Auch die Protonen der Methylgruppe koppeln sowohl mit dem Phosphor als auch mit dem Phosphanproton und erscheinen bei $\delta=1.34$ ppm als Dublett vom Dublett ($^5J_{P/H}=2.75$ Hz; $^4J_{P/H}=1.86$ Hz).

$\delta=1.25$ ppm	(s,9H)	p-tert. Butyl	
1.34 ppm	(dd, $^5J_{H/H}=2.75$ Hz, $^4J_{P/H}=1.86$ Hz, 3H)	CH ₃	
1.74 ppm	(s,18H)	o-tert. Butyl	
5.97 ppm	(dq, $^5J_{H/H}=2.69$ Hz, $^1J_{P/H}=244.70$ Hz, 1H)	P-H	
7.62 ppm	(d, $^4J_{P/H}=2.53$ Hz, 2H)	m-Ringprotonen	

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt mit dem Molekülpeak $m/z=316$ und einem Fragmentierungsmuster ähnlich dem von 69c die Bildung des Propinyl-1-H-phosphans 69a.

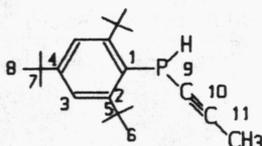
Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
[M] ⁺	316	72	
[M-H] ⁺	315	99	
[M-CH ₃] ⁺	301	35	m* (358+343)=328.63
[M-C ₄ H ₉] ⁺	259	32	
[C ₄ H ₉] ⁺	57	100	

Das IR-Spektrum (KBr [cm⁻¹]) bestätigt mit den charakteristischen Schwingungen $\nu(P-H)=2400$ cm⁻¹ und $\nu(C=C)=2100$ cm⁻¹ das Alkinyl-1-H-phosphan 69a.

$\nu(C-H)$:	2970, 2910, 2880	(s)
$\nu(P-H)$:	2410	(w)
$\nu(C=C)$:	2200	(w)
$\nu(C=C)$:	1600	(m)

Die Phosphorresonanz im ³¹P(1H)-NMR-Spektrum (101.25 MHz; C₆D₆/C₆H₆) erscheint bei $\delta=-97.73$ ppm und ist im Gegensatz zum 3-H-Phosphaallen 70a ($\delta=+66.59$ ppm) stark zu hohem Feld verschoben. Im protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum sieht man, daß es sich um ein Dublett mit Feinstruktur ($^1J_{P/H}=244.43$ Hz) handelt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 Hz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]) sind die δ -Werte von 69a, verglichen mit denen von 70a (C-10: δ =105.71 ppm; C-9: δ =240.26 ppm), stark zu hohem Feld verschoben. Während bei 70a sowohl das C-9- als auch das C-10-Kohlenstoffatom mit dem Phosphor koppelt, geht bei 69a nur das C-9-Kohlenstoffatom mit dem Phosphor eine Kopplung ein.



4.64 (s, C-11); 31.34 (s, C-8); 33.88 (d, $^4J_{\text{P/C}}=7.35$, C-6); 35.05 (s, C-7); 38.62 (s, C-5); 76.69 (d, $^1J_{\text{P/C}}=16.18$, C-9); 100.24 (s, C-10); 122.68 (d, $^3J_{\text{P/C}}=4.41$, C-3); 124.92 (d, $^3J_{\text{P/C}}=26.47$, C-1); 150.45 (s, C-4); 155.68 (d, $^2J_{\text{P/C}}=10.30$, C-2).

Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Phenylacetylengrignard

Man tropft zum Phenylacetylengrignard 73b [58,65] bei 0°C eine Lösung von Monochlorphosphan 64 in Ether, läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und refluxiert noch 30 min. Nach dem Abtrennen der Salze, Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Chromatographie an SiO_2 mit Et_2O und Umkristallisation aus Acetonitril erhält man das Phenylacetylen-2,4,6-tri-tert.-butylphenyl-1-H-phosphan 69b als gelbe Kristalle (Ausb. 43%), Schmp. 91-93.5°C (Versuch 24).

Das 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) von 69b zeigt für das Phosphanproton ein Dublett bei $\delta=5.76$ ppm ($^1J_{\text{P/H}}=244.6$ Hz).

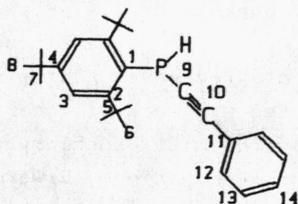
$\delta=1.29$ ppm (s, 9H) p-tert. Butyl
 1.67 ppm (s, 18H) o-tert. Butyl
 5.76 ppm (d, $^1J_{\text{P/H}}=244.6$, 1H) P-H
 7.11 ppm (s, 5H) Ph
 7.31 ppm (d, $^4J_{\text{P/H}}=2.4$, 2H) m-Ringprotonen

Das IR-Spektrum (KBr [cm⁻¹]) zeigt alle für die Alkinyl-1-H-phosphane charakteristischen Absorptionsbanden.

$\nu(=C-H)$:	3060	(w)
$\nu(-C-H)$:	3000, 2970, 2920, 2880	(s)
$\nu(P-H)$:	2420	(w)
$\nu(C\equiv C)$:	2180	(w)
$\nu(C=C)$:	1600	(m)

Im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum (101.25 MHz; C₆D₆/C₆H₆) liegt das Resonanzsignal, wie schon bei 69a und 69c beobachtet, stark zu hohem Feld verschoben bei $\delta = -98.21$ ppm, im protonengekoppelten Spektrum erscheint das Signal als Dublett mit Feinstruktur (¹J_{P/H} = 246.2 Hz).

Im ¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz; C₆D₆; δ [ppm]; J[Hz]) liegen die δ -Werte der acetylenischen C-Atome, ebenso wie die P/C-Kopplungen ähnlich den Werten von 69a und 69c.



31.34 (s, C-8); 33.91 (d, ⁴J_{P/C} = 7.04, C-6); 35.10 (s, C-7); 38.68 (s, C-5); 88.24 (d, ¹J_{P/C} = 22.30, C-9); 103.35 (s, C-10); 122.92 (d, ³J_{P/C} = 4.70, C-3); 123.80 (s, C-11); 128.18 (s, C-12, C-13, C-14) 131.68 (d, ¹J_{P/C} = 1.17, C-1); 150.84 (s, C-4); 156.02 (d, ²J_{P/C} = 10.56, C-2)

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel. Int. [%]
[M] ⁺	378	18
[M-H] ⁺	377	15
[M-CH ₃] ⁺	363	5
[M-C ₄ H ₈] ⁺	322	4
[322-H] ⁺	321	6
[322-C ₄ H ₉] ⁺	265	23
[322-C ₆ H ₄] ⁺	246	13
[246-CH ₃] ⁺	231	97
[C ₄ H ₉] ⁺	57	100

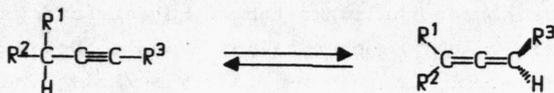
Umsetzung des Monochlorphosphans 64 mit tert. Butylacetylen-grignard 73c

Nachdem bei den Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert. butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit den Grignard-Verbindungen von Methyl- und Phenylacetylen die entsprechenden Alkynyl-1-H-phosphate entstanden waren, setzten wir auch die tert. Butylacetylen-grignard-Verbindung 73c in THF mit Monochlorphosphan 64 bei Raumtemperatur um. Nach 30-minütigem Erwärmen der Reaktionsmischung auf 50°C, Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze erhält man ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Ethanol farblos kristallisiert, Schmp. 88.5-90°C, Ausb. 44% (Versuch 25).

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich um das, bereits in Kap. III.3.2. beschriebene, tert. Butylethynyl-2,4,6-tri-tert. butylphenyl-1-H-phosphan 69c handelt.

III.5. Untersuchungen zur 3-H-Phosphaallen/Alkinyl-1-H-phosphan-Tautomerie

Die Propargyl-Umlagerung stellt eine sehr wichtige Methode zur Herstellung von Allenen dar, sie beruht auf der Alkin-Allen-Isomerisierung [82,83].

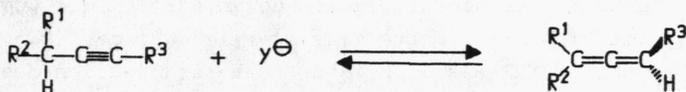


Die aus einer Protonenwanderung resultierende Isomerisierung stellt eine wichtige Reaktion dar und soll hier ausführlicher behandelt werden.

Eine prototrope Umlagerung ist nur dann möglich, wenn sich an einem sp^2 -Kohlenstoffatom der Allenstruktur oder α -ständig zur Dreifachbindung ein Proton befindet.

Diese Umlagerung verläuft gewöhnlich basenkatalysiert und ist damit von der Basenstärke, der Basenkonzentration und vom Lösungsmittel abhängig, die Zwischenstufe ist ein Propargyl-Anion. Da die Reaktion reversibel ist und oft weitere Umlagerungen möglich sind, werden häufig Gemische von Alkinen und Allenen erhalten. Um der Reaktion eine gewisse präparative Bedeutung zu geben, muß eine Form durch die Substituenten an der Acetylen- bzw. Allen-Einheit besonders stabilisiert werden: So besitzen Substituenten wie Alkyl, Aryl, Ethinyl usw. in α -Stellung in Propinsystemen einen aktivierenden Einfluß, so daß die prototrope Isomerisierung hauptsächlich zum entsprechenden Allen erfolgt.

Im weitesten Sinne kann die Propargylumlagerung durch folgende Gleichung wiedergegeben werden [82,83]:



Wie das Schema zeigt, kann die Umlagerung bei unterschiedlichen Substituenten (X+Y) mit einer Substitution (S_N2') verbunden sein. Die Isomerisierung erfolgt meist durch formale Wanderung eines Kations (kationotrope Umlagerung) oder eines Anions (anionotrope Umlagerung).

Bei der zu untersuchenden Phosphaallen/Alkynyl-1-H-phosphan-Tautomerie können Ähnlichkeiten zu Kohlenstoffsystemen festgestellt werden. Wir können zeigen, daß es bei der Einwirkung von Basen ebenfalls zu einer Acetylen/Allen-Tautomerisierung kommt.

Bei Umsetzungen von Monochlorphosphan 64 mit den gegenüber den Lithiumacetyliden 68 schwächer basischen Acetylengrignard-Verbindungen 73 entstehen ausschließlich die Alkynyl-1-H-phosphane 69. Mit den entsprechenden Lithioverbindungen werden dagegen die tautomeren 3-H-Phosphaallene 70 gebildet.

Auch die Wahl des Lösungsmittels spielt bei den Umsetzungen mit Lithiumverbindungen eine Rolle:

In Lösungsmitteln, die das Acetylid gut solvatisieren (z.B. THF), entsteht das Phosphaallen 70, in schlechter solvatisierenden (z.B. Ether) dagegen das Alkynylphosphan 69.

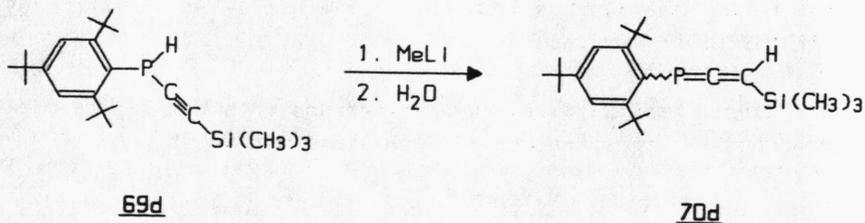
Anscheinend reicht bei den schwächer polarisierenden Solventien die Basizität der Lithiumverbindungen nicht mehr aus, um das primär entstandene Acetylen in das tautomere Allen umzulagern.

Aufgrund dieser Ergebnisse vermuten wir, daß auch bei den Umsetzungen mit Lithiumacetyliden 68 zuerst die Alkynyl-1-H-phosphane 69 gebildet werden, die dann aber basenkatalysiert durch die Lithiumorganyle zu den 3-H-Allenen 70 umgelagert werden.

Eine Ausnahme von diesen Beobachtungen stellt die Umsetzung von 64 mit Lithium-trimethylsilylacetylid 68d dar. Hier bildet sich sowohl in THF als auch in Ether ausschließlich das Alkynyl-1-H-phosphan 69d.

Durch Umsetzung von 69d mit dem stark basischen Methyllithium in n-Hexan und anschließender Hydrolyse kann das Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 69d jedoch in sein tautomeres 3-H-Phosphaallen 70d überführt werden.

Dazu tropft man bei -35°C zu einer Lösung des Acetylens 69d in Hexan Methyllithium und rührt noch 1 h bei Raumtemperatur. Diese Lösung wird anschließend schnell und unter heftigem Rühren in ein Wasser/Hexan-Gemisch gegeben. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase wird der gelbliche Rückstand an Kieselgel mit Petrolether (40/60) zweimal chromatographiert, wobei zwei Fraktionen isoliert werden können (Versuch 26).



Fraktion I, ein gelbliches, zähes Öl, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Spektroskopische Untersuchungen zeigen aber eindeutig, daß es sich um das 3-Trimethylsilyl-3-H-phosphaallen 70d handelt.

Das IR-Spektrum (Film [cm^{-1}]) zeigt keine für ein Alkynyl-1-H-phosphan charakteristischen Absorptionen, wohl aber die für C=C-Streckschwingung des Phosphaallengerüsts typische Absorption bei 1710 cm^{-1} .

$\nu(\text{C-H})$:	2970, 2920, 2880	(s)
$\nu(\text{P=C=C})$:	1710	(m)
$\nu(\text{C=C})$:	1600	(m)
$\nu(\text{SiMe}_3)$:	1260, 865	(vs)

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CCl_4) erscheint bei $\delta=5.69 \text{ ppm}$ ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 36.4 Hz in einem Be-

reich, der für ein Phosphanproton zu niedrig, für eine allenische $^3J_{P/H}$ -Kopplung aber im erwarteten Bereich liegt.

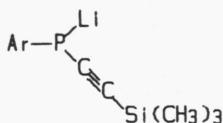
$\delta=0.20$ ppm	(s,9H)	Tms
1.41 ppm	(s,9H)	p-tert. Butyl
1.70 ppm	(s,18H)	o-tert. Butyl
5.69 ppm	(d, $^3J_{P/H}=36.4$ Hz, 1H)	=C-H
7.41 ppm	(d, $^4J_{P/H}=2.4$ Hz, 2H)	m-Ringprotonen

Fraktion II kristallisiert dagegen beim Anreiben mit Ethanol farblos aus und kann IR- und 1H -NMR-spektroskopisch eindeutig als nicht umgelagertes Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d identifiziert werden.

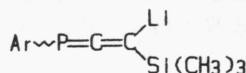
Bei dieser basenkatalysierten Umlagerung entsteht ein Gemisch von Phosphan/Phosphaallen im Verhältnis von ca. 5:1.

P. Kreitmeier versuchte diese Äquilibrierung durch ^{31}P -NMR-Messungen von metalliertem Trimethylsilyl-ethinyl-1-H-phosphan 69d nachzuweisen [84].

Die Fragestellung war, ob das lithiierte Phosphan 74 als Lithiumphosphid 74a oder als 3-Lithiumphosphaallen 74b vorliegt.



74a



74b

Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

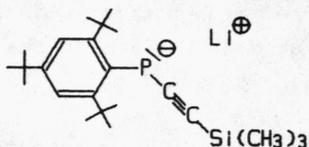
Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen die 1-H-Alkynylphosphate zwischen -90 und -100 ppm, während ihre tautomeren 3-H-Phosphaallene eine Verschiebung zu tieferem Feld um ca. 150 ppm erfahren und im Bereich zwischen +60 und +90 ppm absorbieren.

Die Metallierung von 69d erfolgte bei -70°C durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge n-BuLi in einem Gemisch aus abs. THF und Toluol- d_8 .

Die ^{31}P -NMR-Resonanz des Phosphans erscheint bei $\delta = -101.2$ ppm (-50°C , THF/Toluol- d_8), während die metallierte Form nur ein scharfes Signal bei $\delta = -109.9$ ppm aufweist, das sich auch bei Erwärmung nur unwesentlich ändert.

Weiterhin konnte weder eine Protonen- noch ein Lithium-Phosphor-Kopplung, die für kovalente P-Li-Verbindungen typisch ist ($^1J_{\text{P/Li}} = 35-55$ Hz [60]), festgestellt werden.

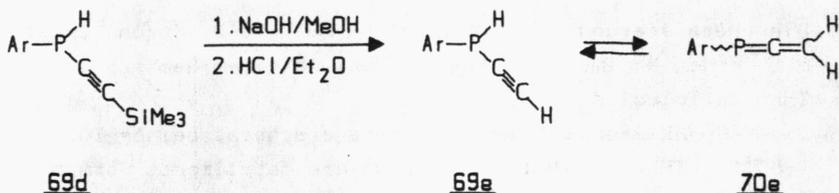
Offensichtlich liegt kein 3-Lithium-phosphaallen 74b, sondern eher ein Phosphid 74a vor. Das Fehlen einer P-Li-Kopplung läßt jedoch vermuten, daß keine kovalente P-Li-Bindung, sondern offensichtlich eine ionische Phosphidstruktur mit lokalisierter negativer Ladung am Phosphor vorliegt.



Auch mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen kann die Alkynylphosphan-Phosphaallen-Tautomerie von 69d zu 70d nur unzureichend erklärt werden.

Ein weiteres interessantes Alkynylphosphan schien uns das Ethinyl-1-H-phosphan 69e zu sein, das in das tautomere Allen 70e, den "Grundkörper" der Phosphaallene, umgelagern können sollte.

Wir untersuchten die Darstellung des Ethinylphosphans 69e analog der Synthese des Bis(ethinyl)phosphans 54g durch Entsilierung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d:



Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

Zur Entsilylierung gibt man zu einer Lösung von 69d in Methanol/Ether auf einmal einen Überschuß von 2N Natronlauge, rührt 30 sec sehr kräftig, säuert anschließend mit Salzsäure an, trennt und trocknet die organische Phase.

Durch Umkristallisation des gelblichen Rückstands aus Ethanol erhält man in 53 proz.-iger Ausb. farblose Kristalle, Schmp. 119-121°C (Versuch 27a).

Wie die analytischen und spektroskopischen Daten zeigen, handelt es sich hierbei jedoch nicht um das erwartete Ethinyl-1-H-phosphan 69e, sondern bereits um das Produkt der Propargylumlagerung, das 3-H-Phosphaallen 70e.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 8) des erhaltenen Produkts zeigt bei $\delta=5.10$ ppm ein Dublett mit der Kopplungskonstante 28.0 Hz, die im Bereich eines allenischen Protons und nicht eines Phosphanprotons liegt.

Auch das IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) bestätigt mit der Abwesenheit von Absorptionsbanden der P-H-, der C=C- und der SiMe₃-Schwingung und der vorhandenen Absorption der C=C-Streckschwingung des Phosphaallengerüsts die Allenstruktur von 70e.

$\nu(\text{C-H})$: 2980, 2920, 2880	(s)
$\nu(\text{P=C=C})$: 1720	(m)
$\nu(\text{C=C})$: 1600	(m)

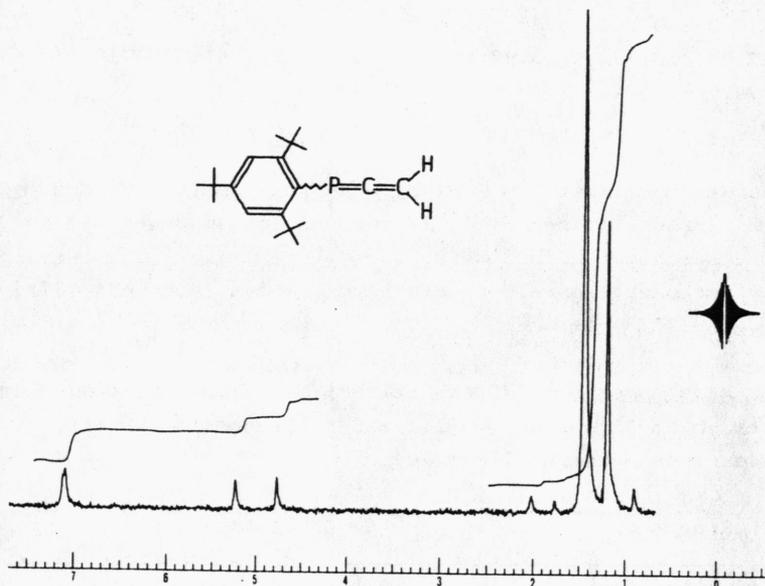
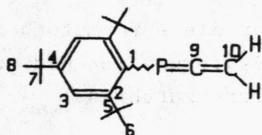


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz; CCl_4) von 70e

$\delta=1.30$ ppm	(s,9H)	p-tert.Butyl
1.57 ppm	(s,18H)	o-tert.Butyl
5.10 ppm	(d, $^3J_{\text{P}/\text{H}}=28.0$ Hz, 2H)	=C-H ₂
7.23 ppm	(d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.20$ Hz, 2H)	m-Ringprotonen

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J [Hz]) liegen die δ -Werte und die P/C-Kopplungen von 70e im Bereich der bereits bekannten Phosphaallene 70a-c. Das "off-resonance"-Spektrum zeigt für C-10 bei $\delta=93.22$ ppm ein Dublett vom Triplet, wodurch für die Existenz und Struktur von 70e ein weiterer Beweis erbracht wurde.



31.41 (s,C-8); 33.23 (d,⁴J_{P/C}=7.35,C-6); 34.96 (s,C-7); 38.33 (s,C-5); 93.22 (d,²J_{P/C}=14.71,C-10); 122.16 (d,³J_{P/C}=1.47,C-3) 127.89 (d,¹J_{P/C}=13.97,C-1); 150.00 (s,C-4); 154.15 (d,²J_{P/C}=2.94,C-2); 244.12 (d,¹J_{P/C}=27.94,C-9)

Das Resonanzsignal im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum (101.25 MHz; C₆D₆/C₆H₆) erscheint bei δ=+62.17 ppm und ist im Gegensatz zu 70a-c zu etwas höherem Feld verschoben.

Im protonengekoppelten Spektrum findet man ein Triplett (³J_{P/H}=29.13 Hz).

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt mit dem Molekülpeak m/z=302 und dem vorliegenden Fragmentierungsmuster die Bildung des Phosphaallens 70e.

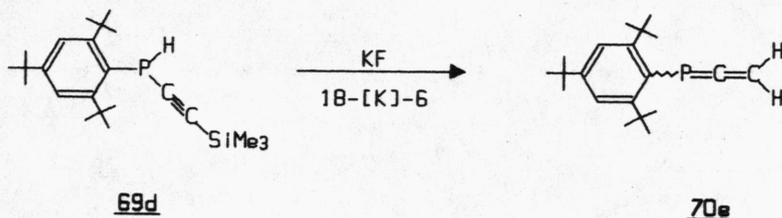
Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
[M] ⁺	302	13	
[M-C ₄ H ₈] ⁺	246	28	m* (302→246)=200.38
[246-CH ₃] ⁺	231	42	m* (246→231)=216.91
[246-C ₄ H ₈] ⁺	190	31	m* (246→190)=146.75
[190-CH ₃] ⁺	175	19	m* (190→175)=161.18
[190-C ₄ H ₈] ⁺	154	24	m* (190→134)= 94.51
[C ₄ H ₉] ⁺	57	100	

Dieses Ergebnis ist eigentlich nicht verwunderlich, da aufgrund der Reaktionsführung (Überschuß an Natronlauge), die Bildung des Phosphaallens 70e durch eine basenkatalysierte Umlagerung von bereits gebildetem Acetylen 69e erklärt werden könnte.

Um eine Bestätigung für diese Vermutung zu erhalten, versuchten wir eine Entsilylierung von 69d unter etwas mildereren Reaktionsbedingungen durchzuführen.

Wenn man eine Lösung von Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 69d in Methanol/Ether mit Kaliumfluorid und Kronenether 18-[K]-6 bei Raumtemperatur versetzt, 30 min rührt und schließlich noch 1 h refluxiert, erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels, Wiederaufnahme in Tetrachlorkohlenstoff und Abtrennen des unlöslichen Kaliumfluorids einen festen, leicht gelblichen Rückstand. Die Umkristallisation aus Ethanol liefert farblose Kristalle, Schmp. 119-121°C (Versuch 27b).

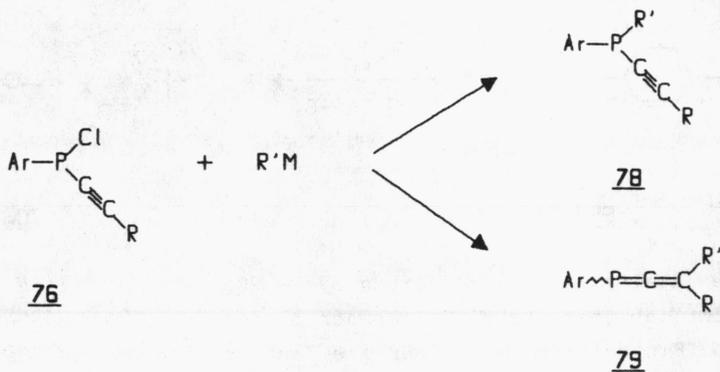
Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich auch hier um das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphaallen 70e handelt, Ausb. 38%.



Die Alkynyl-Allen-Umlagerung 69e → 70e verläuft also offensichtlich bereits unter schwach basischen Reaktionsbedingungen. Ein weiterer Grund für die Tautomerisierung zu 70e könnte die Instabilität des Ethynyl-1-H-phosphans 69e sein, das sich unter sofortiger Wanderung eines Protons in das stabilere 3-H-Phosphaallen 70e umlagert.

III.6. Untersuchungen zur Darstellung von Alkynyl-1-chlorphosphanen

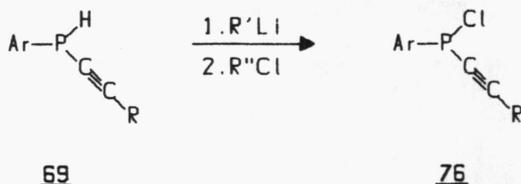
Die Existenzfähigkeit der Alkynyl-1-H-phosphane 69 und der hierzu tautomeren 3-H-Phosphaallene 70 machten wahrscheinlich, daß die Alkynyl-1-chlorphosphane 76 entsprechend der allgemeinen Formulierung auf S. 16 mit Nucleophilen, z.B. metallorganischen Verbindungen, in einer S_N2 -Reaktion zu Phosphanen 78 bzw. in S_N2' -Reaktionen zu den hierzu tautomeren Phosphaallen 79 abreagieren können sollten.



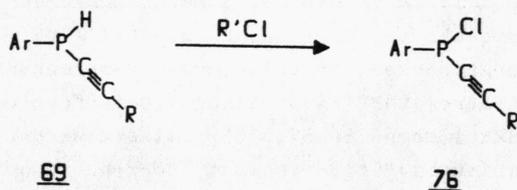
Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

Im folgenden Abschnitt soll zunächst die Synthese der Alkynyl-1-chlorphosphane 76 untersucht werden. Drei mögliche Wege boten sich hierfür an:

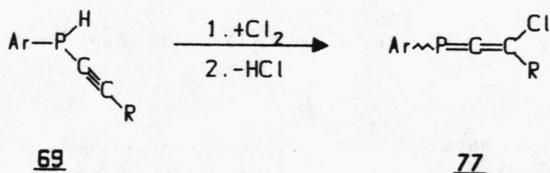
- * Metall-Halogen-Austausch durch Umsetzung von metallierten Alkynylphosphanen mit Chlorierungsmitteln



* Wasserstoff-Chlor-Austausch in Alkynyl-1-H-phosphanen mit Tetrachlorkohlenstoff oder Phosgen

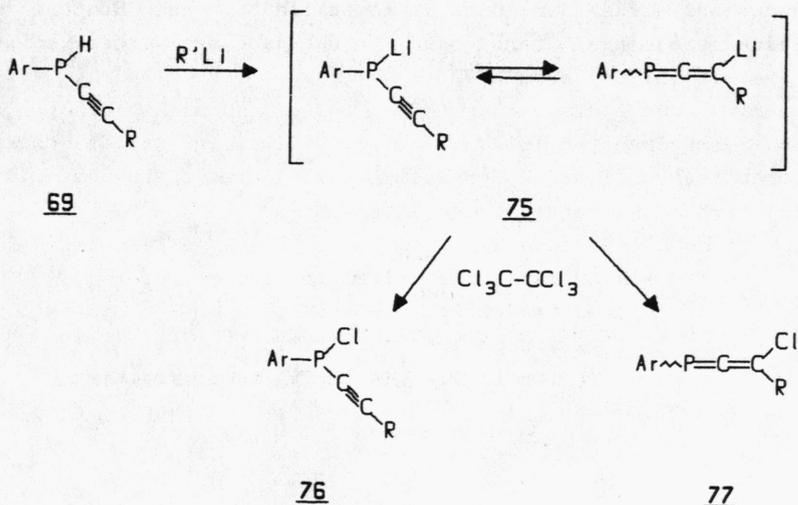


* Addition von Chlor an Alkynyl-1-H-phosphate mit anschließender Eliminierung von Halogenwasserstoff sollte zu den tautomeren 3-Chlorphosphaallen 77 führen:



a) Metall-Halogen-Austausch

Metallierte Alkynylphosphate 75 sollten mit Chlorierungsmitteln (z.B. Hexachlorethan) unter Lithium-Chlor-Austausch Alkynyl-1-chlorphosphate 76 oder 3-Chlorphosphaallene 77 liefern.



Die Metallierung von tert. Butylethynyl-1-H-phosphan 69c ($R=^t\text{Bu}$) erfolgte bei -30°C durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen n-BuLi in THF. Die Weiterreaktion - Zutropfen von 75a zu Hexachlorethan in THF - wurde ebenfalls bei -30°C durchgeführt. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) konnte ein farbloses, kristallines Produkt (Schmp. $86-87.5^\circ\text{C}$) isoliert werden, das spektroskopisch eindeutig als 3-tert. Butyl-3-H-phosphaallen 70c identifiziert wurde (Versuch 28a).

Ein korrekter Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe bestätigt diesen Befund.

Als weiteres Chlorierungsmittel wurde das Phenyljodidchlorid eingesetzt.

Für diese Umsetzung verwendeten wir das lithiierte Trimethylsilylethynylphosphan 75b (dargestellt durch Metallierung von 69d mit äquimolaren Mengen n-BuLi bei -30°C in THF).

Die Lösung von 75b wurde bei -20°C zur Phenyljodidchlorid-Suspension in Benzol getropft. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) erhielten wir neben 1,3,5-Tri-tert. butylbenzol 52 einen gelblich öligen Rückstand, aus dem nach Umkristallisation aus Ethanol ein feinkristallines, farbloses Produkt isoliert werden konnte, Zers. ab 131°C (Versuch 28b).

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) sind nur die charakteristischen Signale der Trimethylsilylgruppe und des 2,4,6-Tri-tert. butylphenyl-Restes zu erkennen.

$\delta = 0.17 \text{ ppm (s, 9H) SiMe}_3$
 $1.41 \text{ ppm (s, 9H) o-tert. Butyl}$
 $1.49 \text{ ppm (s, 18H) p-tert. Butyl}$
 $7.32 \text{ ppm (d, } ^4J_{\text{P/H}} \approx 4 \text{ Hz; 2H) m-Ringprotonen}$

Auch im IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) sind keine Absorptionen für P-H- oder C=C-Schwingungen sichtbar. Es erscheint jedoch ein Signal bei 1670 cm^{-1} , das für eine C=C-Streckschwingung in Phosphaallengerüsten charakteristisch ist.

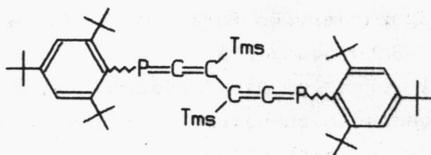
$\nu(\text{C-H})$: 2980, 2900, 2870	(vs)
$\nu(\text{P=C=C})$: 1670	(s)
$\nu(\text{C=C})$: 1590	(m)
$\nu(\text{SiMe}_3)$: 1240, 870, 830	(vs)

Die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Daten lassen die Vermutung zu, daß sich ein 3-Chlorphosphaallen 77b gebildet hat.

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) mit einem Molekülpeak $m/z=746$ widerlegt jedoch diese Vermutung, es muß sich um ein Dimeres handeln, das kein Chlor enthält (negative Beilsteinprobe!).

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	746	11
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	689	16
$[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$	673	4
$[\text{M}/2]^+$	373	100
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	83
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	83

Das beobachtete Fragmentierungsmuster und die spektroskopischen Daten lassen den Schluß zu, daß es sich hier um ein 1,6-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-3,4-bis(trimethylsilyl)-1,6-diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 80 handelt.

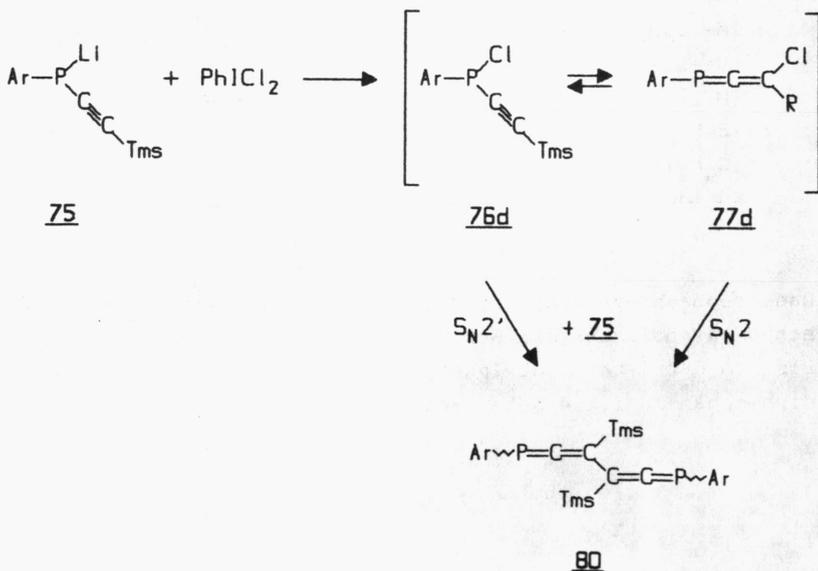


80

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) weist nur ein Signal bei $\delta=+44.99$ ppm auf, einem Bereich, der, verglichen mit 3-H-Phosphaallen 70 ($\delta=+65-78$ ppm) deutlich zu höherem Feld verschoben ist, aber noch im erwarteten Bereich liegt.

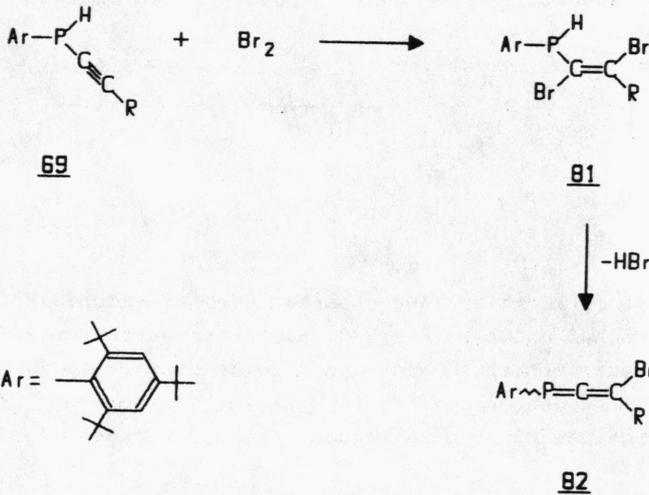
Die Bildung von 80 kann eventuell folgendermaßen erklärt werden:

Durch einen Lithium-Chlor-Austausch von 75 mit Phenyljodidchlorid entsteht primär das Alkynyl-1-chlorphosphan 76d oder das hierzu tautomere 3-Chlorphosphaallen 77d, das mit einem weiteren Moläquivalent 75 sofort unter LiCl-Kondensation zu 80 weiterreagiert. Die Weiterreaktion kann, ausgehend vom Phosphan 76d als eine $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitution, ausgehend vom Phosphaallen 77d als eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution betrachtet werden.



b) Additions-Eliminierungs-Reaktion

Die Addition von Brom an die Dreifachbindung eines Alkynyl-1-H-phosphans 69 sollte zu einem 2,3-Dibromalkenyl-1-(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-1-H-phosphan 81 führen, aus dem durch HBr-Eliminierung ein 3-Bromphosphaallen 82 entstehen sollte.

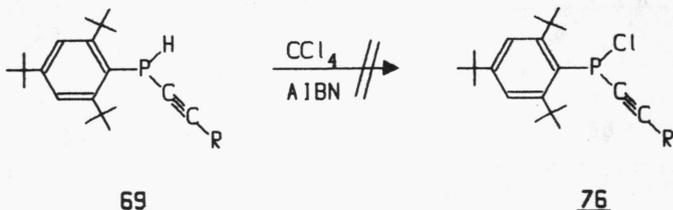


Die Addition von Brom an Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 69d (Zutropfen einer Lösung von Brom in CCl_4) gelingt bereits bei -20°C . Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und Abrotieren des Lösungsmittels, kristallisieren farblose Nadeln, die aus Ethanol umkristallisiert werden können, Schmp. $68-69^\circ\text{C}$ (Versuch 29).

Dabei handelt es sich, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen und der korrekte Mischschmelzpunkt zeigen, um das Spaltprodukt 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52.

c) Wasserstoff-Halogen-Austausch

Alkynyl-1-chlorphosphane 76 sollten sich, analog der Synthese von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64, durch radikalische Chlorierung von Alkynyl-1-H-phosphanen 69 mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Radikalstarters durch formalen Wasserstoff-Chlor-Austausch darstellen lassen.



Das tert. Butylethynyl-1-H-phosphan 69c, Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß und AIBN als Radikalstarter wurden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 1.5 h zeigt eine Probe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gegenüber dem Edukt 69c keine Veränderung. Auch nach 3 h wurde das Edukt nahezu quantitativ zurückgewonnen (Versuch 30a).

Eine weitere Möglichkeit, Alkynyl-1-chlorphosphane 76 durch Chlor-Wasserstoff-Austausch darzustellen, stellt die Umsetzung von 1-H-Phosphanen 69 mit Phosgen dar.

Diese Umsetzung führten wir am Beispiel des tert. Butylethynyl-1-H-phosphans 69c durch. Zu einer Lösung von 69c in Toluol unter Eiskühlung spritzt man eine 50%-ige Phosgenlösung (trockenes Phosgen, einkondensiert in Toluol) und rührt 30 min bei 0°C . Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen wachsartigen, leicht gelblichen Rückstand, der nicht umkristallisiert werden konnte, Schmp. $62-64.5^\circ\text{C}$ (Versuch 30b).

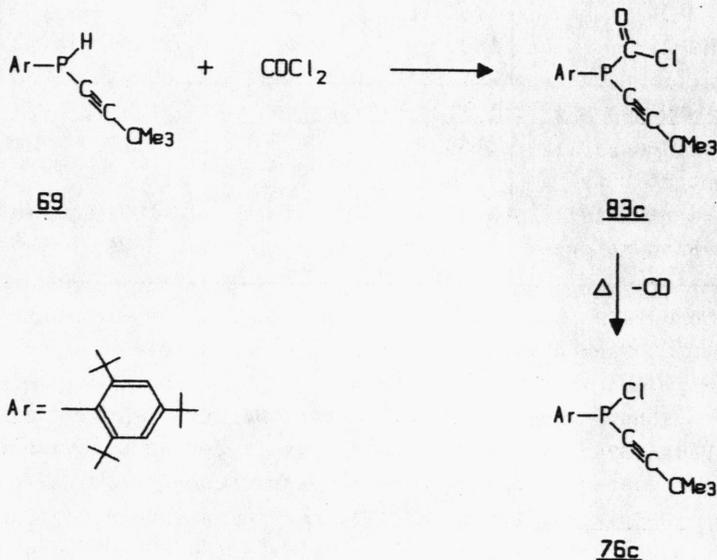
Das IR-Spektrum weist bei 1720 cm^{-1} eine intensive Carbonylschwingung und bei 2170 cm^{-1} eine $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung auf.

Ein Phosphanproton konnte weder IR- noch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden.

Diese spektroskopische Befunde und ein positiver Halogennachweis zeigen, daß sich zuerst ein Chlorkohlensäure-tert.butylethynylphosphid 83c gebildet hat, das anschließend durch Decarbonylierung in das tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c umgewandelt werden können sollte.

Bei Erwärmung von 83c ohne Lösungsmittel auf ca. 65°C konnte eine leichte Gasentwicklung festgestellt werden. Nach ungefähr 4 h war die anfangs geschmolzene Reaktionsmischung wiederum wachstartig erstarrt; eine Umkristallisation gelang auch hier nicht, Schmp. $81-83^\circ\text{C}$ (Versuch 30c).

Das IR-Spektrum zeigt deutlich, daß eine Decarbonylierung zum Alkynyl-1-chlorphosphan 76c stattgefunden hat. Es fehlt die sehr intensive Carbonylbande bei ca. 1700 cm^{-1} , die Absorption für die $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung bei 2150 cm^{-1} ist jedoch deutlich sichtbar.



Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz) konnten außer den Resonanzen für die drei tert.-Butyl-Gruppen ($\delta=1.25$, 1.38 und 1.67 ppm) und den aromatischen Protonen ($\delta=7.24$ ppm) keine weiteren Peaks beobachtet werden.

In Tabelle 7 sind die IR- und $^1\text{H-NMR-spektroskopischen}$ Daten von 83c und 76c zusammengefaßt.

Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) von 76c zeigt eine Resonanz bei $\delta=-16.20$ ppm, die in einem für Phosphate noch typischen Bereich liegt, aber im Gegensatz zu den Alkyl-1-H-phosphanen 69 deutlich zu tieferem Feld verschoben ist.

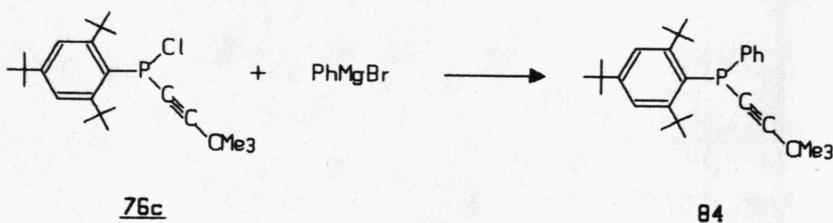
Tab 7: IR- und $^1\text{H-NMR-Spektroskopische}$ Daten von 83c und 76c

	<u>83c</u>	<u>76c</u>
<u>IR (KBr [cm^{-1}]):</u>		
$\nu(\text{C-H})$:	2990,2940,2880 (vs)	2980,2900,2870 (vs)
$\nu(\text{C=C})$:	2200,2160 (m)	2190,2150 (m)
$\nu(\text{C=O})$:	1760 (s)	-----
$\nu(\text{C=C})$:	1600 (s)	1600 (s)
<u>$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CCl_4/Tms; $\delta[\text{ppm}]$):</u>		
tert.-Butyl	1.30	1.25
p-tert.-Butyl	1.36	1.38
o-tert.-Butyl	1.67	1.67
m-Ringprotonen	7.02 ($^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}} \approx 3$ Hz)	7.24 ($\text{J} \approx 4$ Hz)

Eine endgültige Bestätigung über das Vorliegen des tert.-Butylethynyl-1-chlor-phosphans 76c lieferten Umsetzungen mit verschiedenen metallorganischen Verbindungen.

Die Umsetzung von tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c mit Phenylmagnesiumbromid in THF bei 0°C lieferte nach 1 1/2-stündigen Rühren bei Raumtemperatur und Abtrennen der Salze einen gelben, öligen Rückstand, der aus Ethanol umkristallisiert werden konnte. Die farblosen Kristalle besitzen einen Schmp. von 123-125°C (Versuch 31).

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 9) ist die Resonanz einer zusätzlichen Phenylgruppe bei δ=6.70-7.19 ppm zu beobachten. Eine negative Beilsteinprobe und die spektroskopischen Daten weisen deutlich darauf hin, daß sich - als Ergebnis einer S_N2-Reaktion - das tert. Butylethynyl-1-phenyl-2,4,6-tri-tert. butylphosphan 84 gebildet hat.



Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt ebenfalls die Bildung des Phosphans 84.

Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
[M] ⁺	434	100	
[M·CH ₃] ⁺	419	37	m* (434→419) = 404.52
[M·C ₄ H ₉] ⁺	377	29	
[C ₄ H ₉] ⁺	57	58	

Die Phosphorresonanz im ³¹P-NMR-Spektrum (101.25 MHz; CDCl₃) erscheint als Singulett bei δ=-42.21 ppm und liegt im Gegensatz zu tert. Butylethynyl-1-H-phosphan 69c (δ=-98.86 ppm) zu tieferem Feld verschoben.

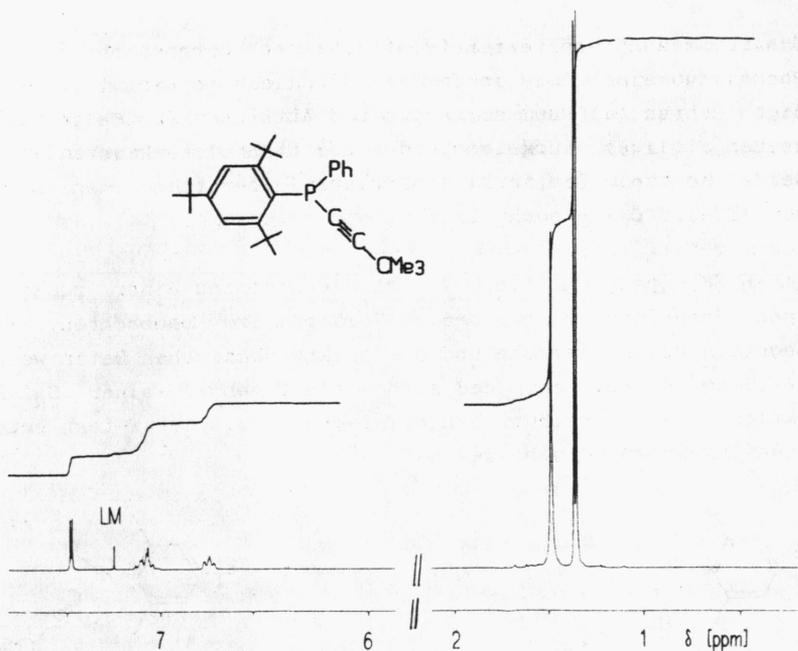


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz; CDCl_3)

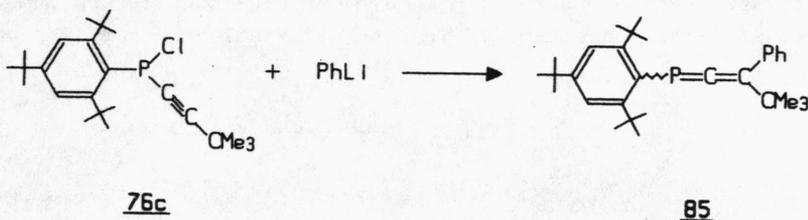
$\delta=1.34$ ppm	(s, 9H)	tert. Butyl
1.36 ppm	(s, 9H)	p-tert. Butyl
1.48 ppm	(s, 18H)	o-tert. Butyl
6.70–6.76 ppm	(m, 2H)	o-Phenylprotonen
7.08–7.19 ppm	(m, 3H)	p,m-Phenylprotonen
7.47 ppm	(d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=2.56$, 2H)	m-Ringprotonen

Die Umsetzung des 1-Chlorphosphans 76c mit Phenylmagnesiumbromid liefert in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion tert. Butylethynyl-1-phenylphosphan 84. Wir stellten uns nun die Frage, ob die Umsetzung mit Lithiumorganyle, z.B. Phenyllithium, in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zu Phosphanen oder in einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion zu Allenen abreagiert.

Im folgenden untersuchten wir die Umsetzung von tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c mit Phenyllithium.

Tropft man Phenyllithium (2 m in Benzol/Ether) bei -78°C zur Lösung von tert.-Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c in THF und läßt langsam auf Raumtemperatur kommen, erhält man nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) neben 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol ein gelbliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte (Versuch 32).

Spektroskopische Untersuchungen und Vergleiche mit 84 zeigen aber eindeutig, daß es sich hier um das 3-tert.-Butyl-3-phenyl-1-(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)phosphaallen 85 handelt.



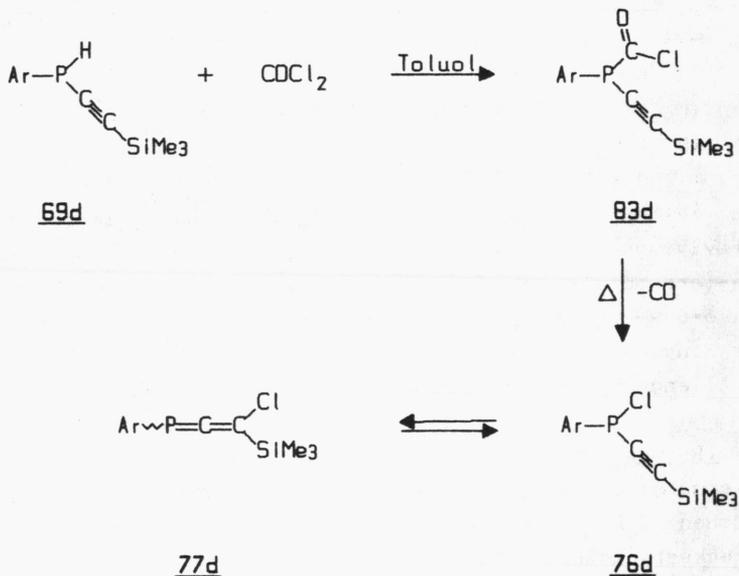
Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CCl_4/TMS) von 85 zeigt für die Phenylgruppe und die meta-ständigen Ringprotonen des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes im Aromatenbereich ein Multiplet bei $\delta=6.9-7.6$ ppm. Die o- und p-tert.-Butylgruppen erscheinen als Singulets bei $\delta=1.72$ und 1.45 ppm, die tert.-Butylgruppe am Allengerüst bei $\delta=1.35$ ppm.

Im IR-Spektrum ist keine $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung mehr sichtbar, es erscheinen lediglich die üblichen aromatischen und aliphatischen C-H -Valenzschwingungen, sowie die aromatische C-C -Streckschwingung.

Erst das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) mit einer Resonanz bei $\delta=+80.79$ ppm kann die Allenstruktur eindeutig bestätigen. Dieser Wert liegt im Vergleich mit den uns bekannten Phosphaallen 70a-e etwas zu tieferem Feld verschoben, wofür sicher der Anisotropieeffekt der Phenylgruppe verantwortlich gemacht werden kann.

Entsprechend der Darstellung von tert.-Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c versuchten wir durch Umsetzung des Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphans 69d mit Phosgen in Toluol zum Trimethylsilylethynyl-1-chlorphosphan 76d zu gelangen. Das Rohprodukt, ein farbloses Öl, kristallisiert zwar nach einiger Zeit im Kühlschrank farblos aus, konnte aber nicht umkristallisiert werden, Schmp. 42-44.5°C (Versuch 33).

Die ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch, daß hier das 3-Trimethylsilyl-3-chlorphosphaallen 77d vorliegt. Vermutlich lagert sich das Chlorkohlensäure-trimethylsilylethynylphosphid 83d nach der Decarboxylierung zum Alkynyl-1-chlorphosphan 76d in einer Allylumlagerung zu 77d um.



Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

Die ^{31}P -Resonanz erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) bei $\delta = +1.49$ ppm und liegt zwar im Phosphaallenbereich, ist aber im Gegensatz zu den bekannten 3-H-Phosphaallen 70a-e zu tieferem Feld verschoben.

Im IR-Spektrum ist weder eine C=C-Streckschwingung, noch eine Carbonylschwingung festzustellen.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CCl_4/TMS) von 77d ist sehr linienarm. Die m-ständigen Ringprotonen des Aromaten erscheinen bei $\delta=7.53$ (d, $^4J_{\text{P/H}} \approx 4\text{Hz}$), die o- und p-tert. Butylgruppen als Singulett bei $\delta=1.85$ ppm und $\delta=1.48$ ppm. Die Resonanz der Tms-Gruppe liegt bei $\delta=0.35$ ppm und zeigt keine Phosphorkopplung.

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt ebenfalls die Bildung des 3-Chlorphosphaallens 77d.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	408/10	9	
$[\text{M} \cdot \text{CH}_3]^+$	393/95	6	
$[\text{M} \cdot \text{Cl}]^+$	373	32	
$[\text{M} \cdot \text{SiMe}_3]^+$	335/37	9	
$[\text{C}_{17}\text{H}_{26}]^+$	231	39	$m^* (246 \rightarrow 231) = 216.91$
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	26	
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100	

III.7. Zusammenstellung und Diskussion einiger spektroskopischer Daten

In Tabelle 8 sind die UV-Daten, in Tabelle 9 die wichtigsten spektroskopischen Daten der Alkynyl-1-H-phosphane 69 und 3-H-Phosphaallene 70 zusammengefaßt.

Tab. 8: UV-Daten (n-Hexan; λ_{\max} [nm] (ϵ)) von 69a-d und 70a-e:

<u>69a</u> R=Me	222 (12.400); 300 sh (550)
<u>69b</u> R=Ph	220 (14.300); 253 (16.300); 263 sh (15.900); 327 sh (1.400)
<u>69c</u> R=CMe ₃	218 (15.600); 230 (14.600);
<u>69d</u> R=Tms	218 (13.800); 235 sh (11.500); 282 sh (2.300)
<u>70a</u> R=Me	223 (24.200); 325 sh (300)
<u>70b</u> R=Ph	223 (17.300); 258 (23.500); 330 (1.600)
<u>70d</u> R=Tms	222 (22.800); 302 sh (1.100)
<u>70c</u> R=CMe ₃	222 (21.200); 275 sh (2.500); 308 sh (740)
<u>70e</u> R=H	227 (35.500); 275 sh (4.800)

Tab.9: spektroskopische Daten von 69 und 70

	^{13}C -NMR-Daten δ [ppm], J [Hz]		^{31}P -NMR-Daten δ [ppm], J [Hz]
	C-9	C-10	
<u>69a</u> R=Me	76.69 (d,16.18)	100.24	-97.73 (d,244.43)
<u>69b</u> R=Ph	88.24 (d,22.30)	103.35	-98.21 (d,246.20)
<u>69c</u> R= ^t Bu	76.28 (d,18.47)	112.64 (d,1.03)	-98.86 (d,244.41)
<u>69d</u> R=Tms	106.19 (d,27.58)	111.28	-97.21 (d,246.33)
<u>70a</u> R=Me	240.26 (d,27.94)	105.71 (d,12.50)	+66.59 (d,26.91)
<u>70b</u> R=Ph	240.47 (d,25.74)	113.42 (d,10.51)	+78.64 (d,26.58)
<u>70c</u> R= ^t Bu	236.83 (d,28.68)	122.96 (d,12.50)	+77.81 (d,28.03)
<u>70e</u> R=H	244.12 (d,27.94)	93.22 (d,14.71)	+62.17 (d,29.13)

Diskussion der spektroskopischen Daten:

^1H -NMR-Spektrum:

Die ^1H -NMR-Spektren von 69 und 70 unterscheiden sich in der Lage der jeweiligen Phosphan- bzw. Allenprotonen kaum, deutlicher aber durch die unterschiedlichen P/H-Kopplungskonstanten. Das Proton im 1-H-Phosphan 69 erscheint zwischen 5.5 und 6 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{P/H}} \approx 250$ Hz, in 3-H-Phosphaallen 70 zwischen 5.5 und 6.5 ppm mit einer Kopplung $^3J_{\text{P/H}} \approx 30$ Hz.

Abb. 10 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von tert. Butylethynyl-1-H-phosphan 69c und dem tautomeren 3-H-Phosphaallen 70c.

^{31}P -NMR-Spektrum:

Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der 1-H-Phosphane 69 bei $\delta \approx -97$ bis -99 ppm liegen im gleichen Bereich wie die Werte der Bis(alkinyl)-phosphane 54, die ^{31}P -Werte der 3-H-Phosphaallene 70 dagegen sind um ca. 160 ppm zu tieferem Feld verschoben bei $\delta \approx +62$ bis 80 ppm.

IR-Spektren:

In den IR-Spektren findet man für jede Verbindungsklasse entsprechende charakteristische Absorptionsbanden.

Die 1-H-Phosphane 69 zeigen bei ≈ 2400 cm^{-1} eine P-H- und bei ca. 2150 cm^{-1} eine C \equiv C-Streckschwingung. Die 3-H-Phosphaallene 70 dagegen zeigen zwischen 1650 und 1750 cm^{-1} eine unterschiedlich intensive C=C-Streckschwingung des Phosphaallengerüsts.

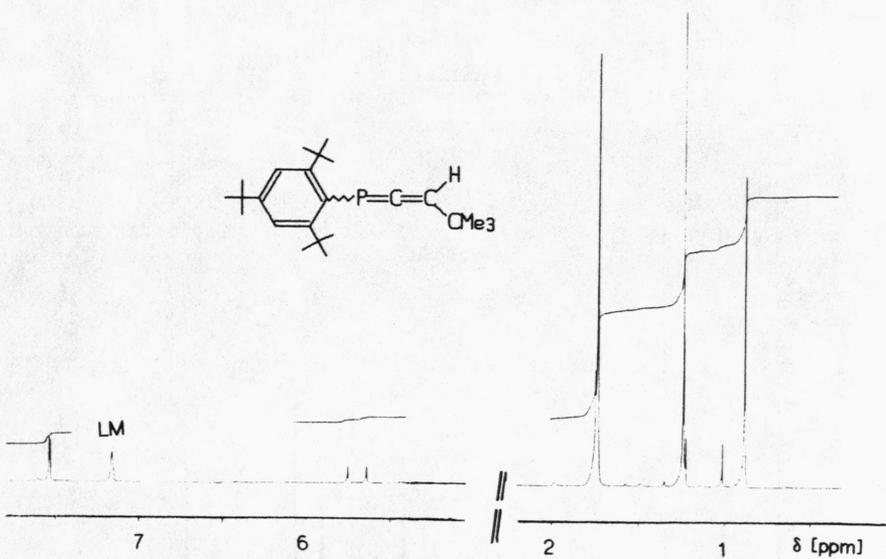
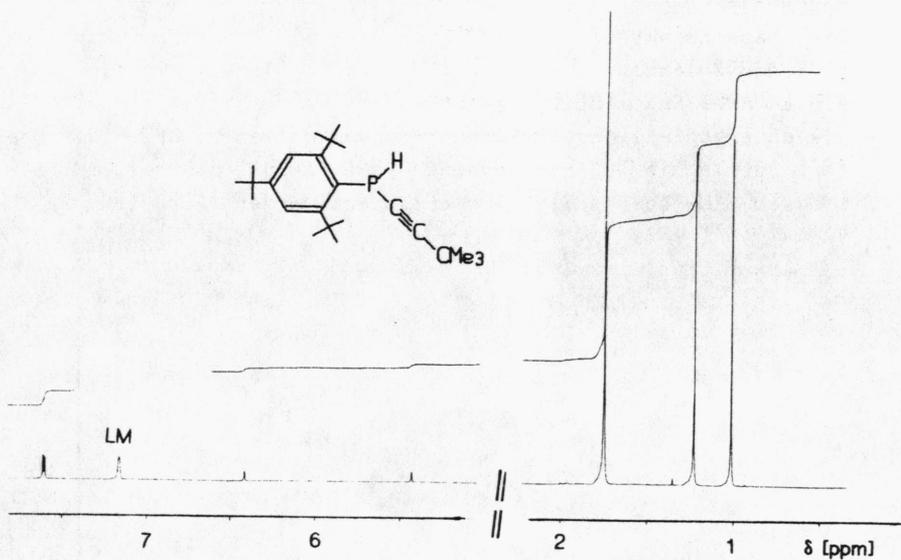


Abb. 10a: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz; C_6D_6) von **69c** und
 10b: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz; C_6D_6) von **70c**

Massenspektren:

Die Massenspektren der 1-H-Phosphane 69 besitzen zwar den gleichen Molekülpeak wie die 3-H-Phosphaallene 70, zeigen aber ein anderes Fragmentierungsmuster.

Die unterschiedlichen Fragmentierungen sollen am Beispiel des tert.-Butylethynyl-1-H-phosphans 69c ($m/z=358$) und seinem tautomeren 3-H-Phosphaallen 70c erläutert werden (Abb. 11).

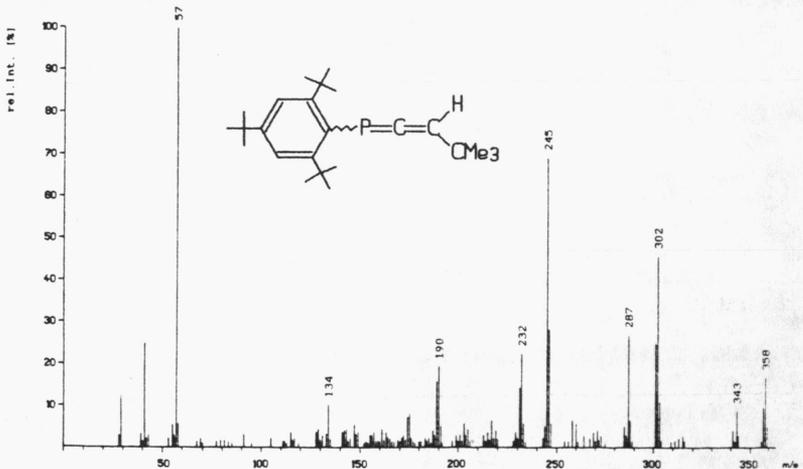
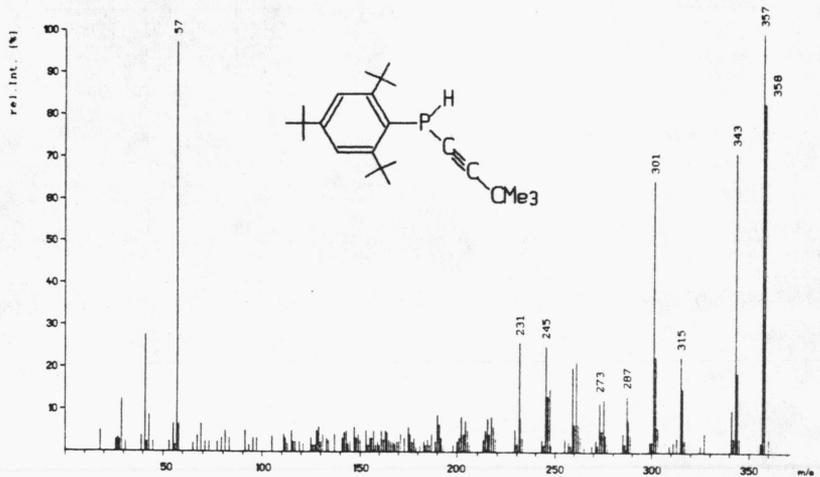


Abb. 11: Massenspektren von 69c und zum Vergleich von 70c

Das Alkynyl-1-H-phosphan 69c zeigt nach Abspaltung eines Wasserstoffradikals, vermutlich des Phosphanprotons, eine erstaunliche Stabilität. Der dazu gehörige intensive Peak ($m/z=357$) stellt den Basepeak dar.

Das Molekülfragment $[R-P-C\equiv C-R]^+$ lagert aber anscheinend nicht in sein tautomeres Allenfragment $[R-P=C=C-R]^+$ um, wie ein Vergleich mit dem Fragmentierungsmuster des 3-H-Phosphaallens 70c zeigt. Hier erscheint für $m/z=357$ ein Peak mit nur geringer Intensität, der Basepeak ist hier die tert.-Butyl-Gruppe ($m/z=57$).

UV-Spektren:

Im Vergleich zu den 1-H-Phosphanen 69 sind die intensivsten Absorptionen der 3-H-Phosphaallene 70 etwas bathochrom verschoben. Die Phosphane 69 haben im Gegensatz zu den Phosphaallenen 70 eine weitere intensive Absorption, die nur wenige nm von der intensivsten entfernt ist. Der Vergleich der Phosphaallene 70 zeigt, daß mit zunehmender sterischer Hinderung die intensivste Absorption etwas in den kurzwelligen Bereich verschoben wird und daß die molaren Extinktionen sinken.

Abbildung 12a zeigt die geplotteten UV-Spektren (Hexan) des 3-tert.-Butyl-3-H-phosphaallenes 70c und des tert.-Butylethynyl-1-H-phosphans 69c, Abb. 12b die geplotteten Spektren der Phosphaallene 70a-e.

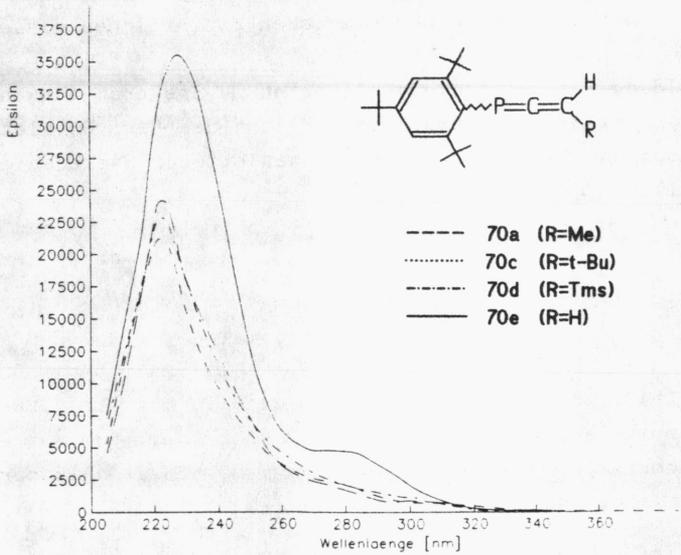
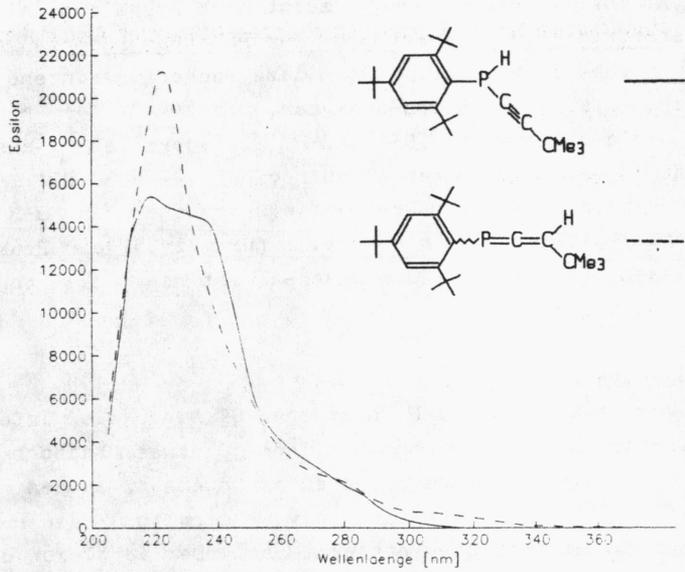


Abb. 12a: Geplottete UV-Spektren von **69c** und **70c** und
 12b: geplottete UV-Spektren der Phosphaallene **70a-e**

IV. Untersuchungen zu Kupplungsreaktionen terminaler Alkynylphosphate

IV.1. Literaturübersicht

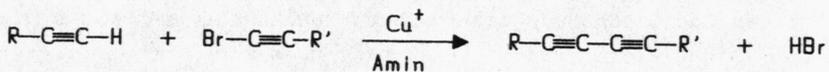
Eine bemerkenswerte und interessante Eigenschaft terminaler Acetylene ist deren Möglichkeit zu Diacetylenen und Polyacetylenen oxidiert werden zu können.

Dabei können diese Kupplungsreaktionen je nach Art des Produkts in zwei Kategorien eingeteilt werden:

* Oxidative Kupplung zu symmetrischen Diinen

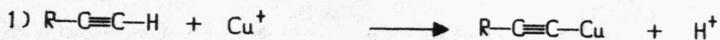
* Oxidative Kupplung zu unsymmetrischen Polyacetylenen.

Zunächst betrachten wir die Kupplungen zu unsymmetrischen Polyacetylenen, die nach P. Cadiot und W. Chodkiewicz [120] durch Umsetzung von Bromalkinen mit terminalen Acetylenen in Gegenwart eines Cu(I)-Salzes, einer Base (primäres Amin) und einem Reduktionsmittel gelingen:



Die Reaktion erfolgt in zwei Teilschritten:

Im ersten schnellen Schritt bildet das Cu^+ -Ion mit dem Acetylen das Kupferacetylid als reaktives Zwischenprodukt. Im zweiten Schritt reagiert das Cu-acetylid mit dem 1-Bromacetylen zum Diacetylen. Das Cu^+ -Ion steht somit für weitere Reaktionszyklen wieder zur Verfügung und muß deshalb nur in katalytischen Mengen eingesetzt werden.



Der Einsatz von Basen, beispielsweise Ethylamin, n-Butylamin oder THF, ist zur Neutralisation der bei der Kondensation entstehenden Bromwasserstoffsäure notwendig. Weiterhin soll die Bildung des Kupferderivats erleichtert werden. Das Reduktionsmittel, z.B. Hydroxylamin-Hydrochlorid, soll eventuell auftretende Cu(II)-Ionen zu Cu(I)-Ionen reduzieren.

Eine dabei auftretende Nebenreaktion führt zur Dimerisation des 1-Bromacetylen zum symmetrischen Diacetylen; sie kann durch den Einsatz katalytischer Mengen Cu(I)-Salz verhindert werden.

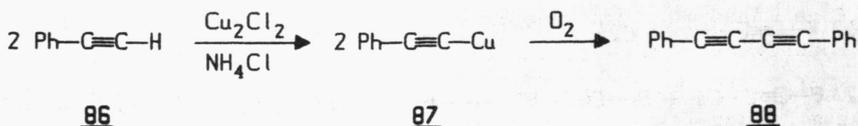


Auch hier werden wieder zwei Reaktionsschritte angenommen, wobei die Bildung der Kupferacetylid-Zwischenstufe langsam verläuft, diese dann im zweiten Schritt schnell mit einem weiteren Äquivalent Bromacetylen zum symmetrischen Diacetylen abreagiert.



Mit der Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung können unsymmetrische Dine synthetisiert werden. Den Zugang zu symmetrischen Dimeren eröffnet die oxidative Kupplung, die von C. Glaser erstmals 1869 am Beispiel des Phenylacetylen 86 durchgeführt wurde [121,122]:

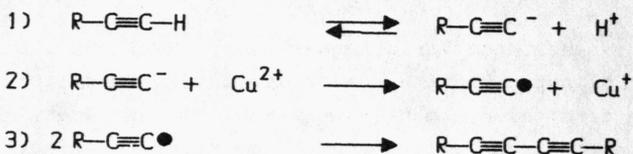
Das Alkin 86 wird in Gegenwart wäßriger Lösungen von Kupfer(I)chlorid und Ammoniumchlorid (stöchiometrische Mengen) zu 87 umgesetzt, das durch Luftsauerstoff zum Diphenyldiacetylen 88 oxidiert wird.



Zahlreiche spätere Untersuchungen haben zur Optimierung der ursprünglichen Glaser-Kupplung und damit zu verschiedenen Varianten und größerer Anwendungsbreite geführt:

Es können z.B. andere Oxidationsmittel, wie Kaliumhexacyanoferrat(III), Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid, Cu(II)-Salze, etc. eingesetzt werden. Desweiteren ist die Isolierung des Cu-acetylids nicht mehr erforderlich, so daß das Cu(I)-Salz nur noch in katalytischen Mengen eingesetzt werden muß.

Die mechanistische Betrachtung der oxidativen Kupplung von A. Klebansky, B. Grachev und C. Kuznetsova [123] zeigt, daß diese in wäßriger Lösung über drei Stufen verläuft:



Im ersten, langsamen Schritt wird durch die Base und in Anwesenheit von Cu(II)-Ionen ein Proton vom Acetylen abgespalten. Das Acetylid geht im nächsten Schritt schnell unter Single-Electron-Transfer (SET) zum Cu(II)-Ion in ein Acetylenradikal über, das im letzten Schritt zum Diacetylen dimerisiert.

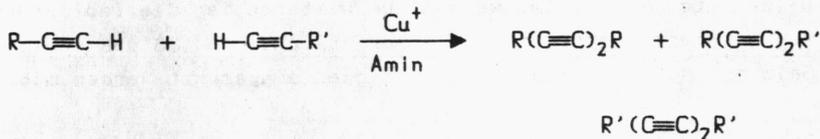
Ein R-C≡C-Cu-Zwischenprodukt konnte polarographisch nicht nachgewiesen werden.

Derselbe Mechanismus gilt vermutlich auch für Reaktionen, die mit Cu₂Cl₂/NH₄Cl unter schwach sauren Bedingungen ablaufen. A. Klebansky et al. nahmen an, daß die OH⁻-Ionen, die bei der Luftoxidation der Cu(I)-Ionen in Wasser entstehen, die Bildung des Acetylids bewerkstelligen.



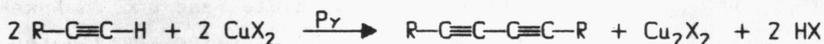
Eine andere, mögliche Erklärung ist die Bildung einer Zwischenstufe vom Typ [RC≡C·CuCl·NH₄Cl]⁻ in schwach saurer Kupfer(I)chlorid- und Ammoniumchloridlösung (pH≈4), die dann zum Diacetylen weiterreagieren kann.

Ein "Cross-coupling" zweier verschieden substituierter Acetylene in einer Glaser-analogen Kupplungsreaktion wurde 1882 zum erstenmal von A. Baeyer et al. durchgeführt [124]. Er erhielt dabei ein Produktgemisch aus den drei Kombinationsmöglichkeiten.



Die konventionelle Glaserkupplung und ihre Varianten führen meist zu symmetrischen, aber nie zu cyclischen Polyacetylenen.

Eine sehr bedeutende Variante der Glaser-Kupplung stellt die von G. Eglinton und A.R. Galbraith 1956 entwickelte Umsetzung von terminalen, häufig wasserunlöslichen Acetylenen mit einem Überschuß an Cu(II)-Salzen, meist Kupfer(II)acetat, in Pyridin dar [125].

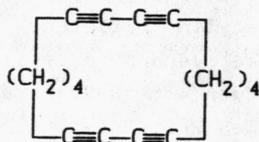


Pyridin hat hier die Aufgabe, die bei der Reaktion entstandene Säure HX zu neutralisieren und gleichzeitig die gebildeten Cu(I)Salze zu komplexieren. Mit katalytischen Mengen Cu(II)-Salzen verläuft die Reaktion langsam, mit einem Überschuß dagegen schnell.

Mit dieser Eglinton-Kupplung können terminale Diacetylene vom Typ $HC\equiv C-X-C\equiv CH$ ($X=(CH_2)_n$, $n=1,2,3,\dots$) zu cyclischen Acetylenen umgesetzt werden.

Unter den Bedingungen der konventionellen Glaserkupplung (wäßrige Lösungen von Kupfer(I)chlorid und Ammoniumchlorid unter Sauerstoffzufuhr bei 20°C) konnten F. Sondheimer und Y. Amiel das Octa-1,7-diin 89 zum acyclischen Dimeren, Hexadeca-1,7,9,15-tetraen 90 umsetzen [126].

Führt man dieselbe Reaktion in wäßriger, ethanolischer Lösung bei 55°C durch, so erhält man neben dem Dimeren 90 das lineare Tetramere 91 und das cyclische Dimere, Cyclohexadeca-1,3,9,11-tetraen 92 [131]. Die Bildung von 91 kann bei Anwendung des Verdünnungsprinzips zurückgedrängt werden.



92

92 muß sich direkt aus zwei Molekülen 89 durch Kupplung an den beiden terminalen Positionen gebildet haben und nicht durch innermolekulare Cyclisierung des Dimeren 90. Einen Beweis dafür liefert die oxidative Kupplung von 90, bei der sich ausschließlich das lineare Tetramere 91 und nicht das erwartete cyclische Produkt 92 bildet.

Gute Reaktionsbedingungen für die cyclisierende Kupplung von α,ω -Diinen sind homogene Lösungen in hoher Verdünnung.

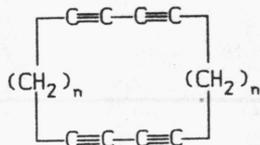
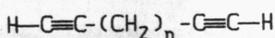
Eine Reaktion in homogener Phase stellt zum Beispiel die Umsetzung von Diacetylen 89 mit einem Überschuß an Kupfer(II)-acetat in Diethylether/Pyridin zum cyclischen Dimeren 92 dar. Führt man diese Reaktion unter Beachtung des Verdünnungsprinzips durch, dann erhält man als Hauptprodukt das cyclische Alkin 92 und nur geringe Mengen acyclischer Polymerisationsprodukte.

Der Verdünnungseffekt führt nicht immer zu Cycloalkinen. Wenn deren Bildung sterisch nicht begünstigt ist, bilden sich auch bei sehr großer Verdünnung nur lineare Oligomere und Polymere.

Für Kupplungsreaktionen terminaler Diacetylene wurden die Reaktionsbedingungen, besonders in homogenen Systemen, sehr gründlich untersucht und vielseitig variiert.

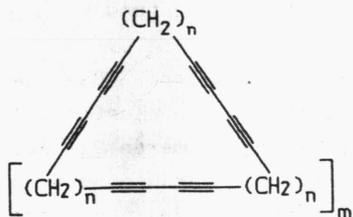
Dabei entdeckten F. Sondheimer und Mitarbeiter [127], daß die Diacetylene 93 ($n=3-6$) in Pyridin beim einfachen Erhitzen mit neutralem Kupfer(II)acetat nicht nur das cyclische Dimere 94, sondern auch das cyclische Trimere 95, das Tetramere 96, das Pentamere 97, das Hexamere 98 und höher cyclisierte Polyacetylene bildeten.

Alle genannten cyclischen Polyacetylene sind kristallin und zeigen im IR-Spektrum keine Absorptionen für ein acetylenisches Proton bei ca. 3300 cm^{-1} .



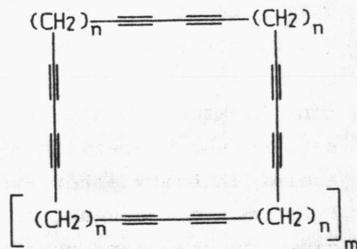
93

94



95 $m=1$

97 $m=2$



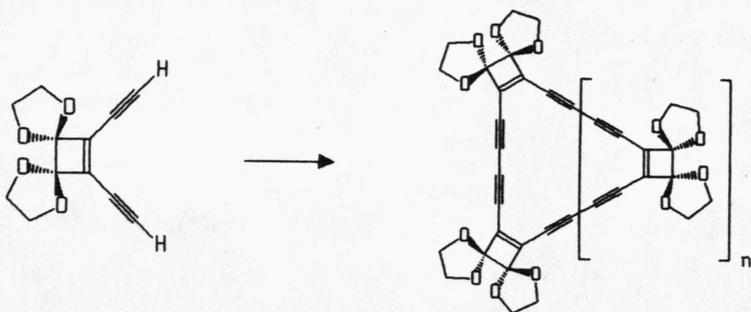
96 $m=1$

98 $m=2$

Diese Methode ermöglichte nun die Synthese von großen Polyalkincyclen, die durch prototrope 1,3-H-Verschiebung mit Kalium-tert.butylat zu makrocyclischen, aromatischen oder antiaromatischen Annulenen isomerisiert werden können [128].

Eine weitere Methode zur Darstellung großer Polyalkincyclen stellt die Hay-Kupplung [129] dar, die mit Sauerstoff, katalytischen Mengen Kupfer(I)chlorid und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethylendiamin bei Raumtemperatur verläuft.

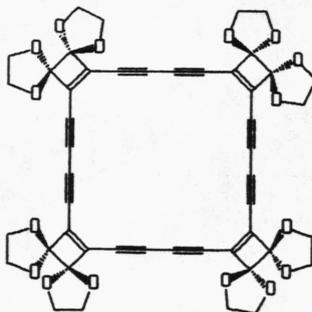
F. Diedrich und Y. Rubin [130] zeigten, daß die Kupplung des Endiins 99 unter den Bedingungen der Hay-Kupplung nur cyclische Produkte, das Trimere 100, das Tetramere 101 und das Pentamere 102 entstehen, während unter den Bedingungen der Eglinton-Kupplung (Kupfer(II)acetat, Pyridin) nur polymere Produkte isoliert wurden.



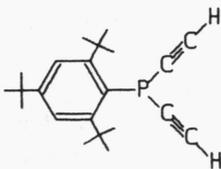
99

100 n=1

101 n=3



Nach der Vorstellung von Kupplungsreaktionen terminaler Acetylene und Diacetylene stellten wir nun die Frage, ob difunktionelle Ethinylphosphane, beispielsweise das Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54g, auch entsprechende Kupplungsreaktionen zu cyclischen Polyalkinen eingehen können.

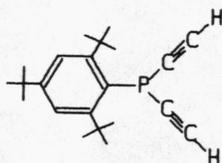


54g

IV.2. Untersuchungen zu Kupplungsreaktionen von Bis(ethinyl)- 2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan

Das Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan **54g** als difunktionelles terminales Diacetylen sollte somit für die cyclisierende oxidative Kupplung geeignet sein.

Nach welcher Methode ist die Kupplungsreaktion möglich und welche Kupplungsprodukte sind zu erwarten?



54g

Voraussetzung für einen erfolgreichen Verlauf der oxidativen Kupplung war u.a., daß der "Supermesityl"-Rest den Phosphin-Phosphor so stark abschirmt, daß der Luftsauerstoff bei der Glaserkupplung das Phosphin nicht zum Phosphinoxid oxidiert.

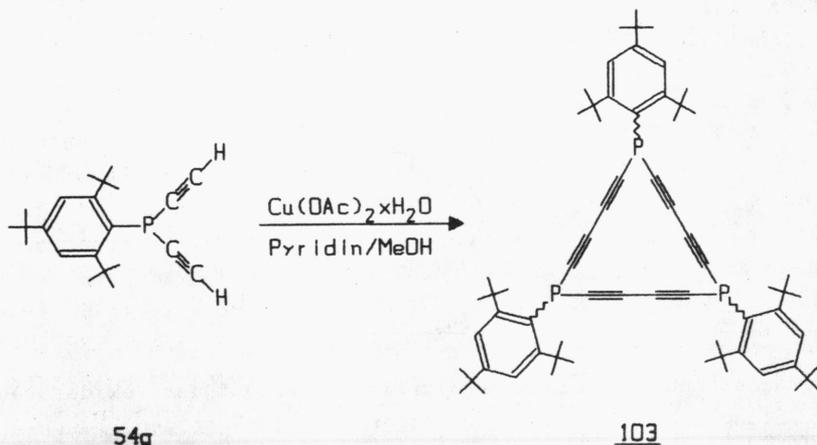
Betrachtet man die Geometrie dieses Moleküls genauer (der C-P-C-Winkel tertiärer Phosphane liegt bei ca. 98°), so sieht man, daß eine Kupplung zwischen zwei Molekülen zu einem cyclischen Dimeren nicht ohne weiteres möglich ist, da sehr große Ringspannungen auftreten sollten. Eine Kupplung zwischen drei Molekülen zu einem cyclischen Trimeren sollte dagegen durchaus möglich sein.

Es stellt sich jetzt nur noch die Frage, welche Methode man hier am günstigsten anwenden kann:

Die konventionelle Glaserkupplung, mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer(I)- und Ammoniumchlorid in wäßrigen ethanoli-schen Lösungen, ist bekanntlich für Cyclisierungsreaktionen schlecht geeignet. Auch die Hay-Kupplung - mit katalytischen

Mengen Kupfer(I)chlorid und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethyldiamin unter Sauerstoffzufuhr - schien uns weniger geeignet, da der λ^3 -Phosphor in 54g natürlich nicht völlig resistent gegen Luftsauerstoff ist.

Unter diesen Umständen schien uns die Eglinton-Kupplung - mit Kupfer(II)acetat in Pyridin - als geeignete Methode für die Synthese von cyclischen Polyacetylenen.



Zu einer Lösung von Kupfer(II)acetat in Pyridin tropften wir unter Reinststickstoff bei Raumtemperatur die Lösung des Bis(ethinyl)phosphans 54g in Pyridin und Methanol. Die entstandene dunkelgrüne Lösung wird noch 3 h auf 60°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgearbeitet.

Nach dem Abfristen der Salze über wenig Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Benzol aufgenommen und zur Entfernung von Pyridinresten mit Wasser und verdünnter Salzsäure gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase und Abdestillieren des Solvens wird der Rückstand an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Benzol chromatographiert.

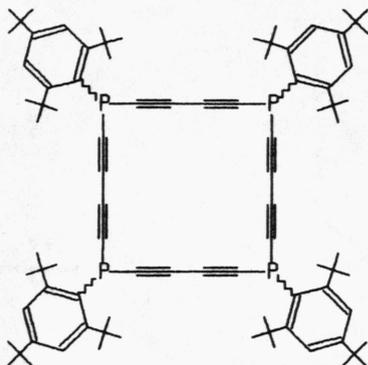
Der erhaltene gelbe Rückstand ist in polaren Solventien, wie Methanol, Acetonitril, Nitromethan, etc., schlecht bzw. nicht löslich, in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Petrolether, Tetrachlorkohlenstoff, etc.) dagegen gut löslich.

Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Toluol/Acetonitril erhält man ein gelbes, feinkristallines Pulver, Schmp. 195°C (Zers.) (Versuch 34).

Das 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 13) weist in der Tat auf die Existenz der erwarteten, trimeren, cyclischen Verbindung 103 hin, da nur die beiden Singulets der ortho- und para-tert.-Butylgruppen bei $\delta=1.50$ ppm und $\delta=1.27$ ppm, sowie das Dublett der aromatischen meta-ständigen Protonen bei $\delta=7.23$ ppm zu sehen sind. Signale für acetylenische Protonen werden nicht mehr beobachtet.

Auch das IR-Spektrum spricht für das Trimere 103. Es enthält keine für acetylenische Protonen charakteristische Absorptionen bei ca. 3300 cm⁻¹, wohl aber eine Absorption bei ca. 2100 cm⁻¹, die einer (C=C)-Streckschwingung zugeordnet werden muß.

Das EI-Massenspektrum (70 eV) zeigt keinen Molekülpeak. Erst ein FD-Massenspektrum (Toluol) mit einem Molekülpeak m/z=1296 zeigt, daß es sich hier überraschenderweise nicht um die erwartete, trimere, cyclische Verbindung 103, sondern um ein cyclisches Tetrameres 104 handelt.



104

Die Bildung des Tetrameren 104 scheint gegenüber dem Trimeren 103 energetisch günstiger zu sein. Betrachtet man die Ringgeometrie der beiden Verbindungen, so ist offensichtlich, daß die Ringspannung bei 104 kleiner sein muß als bei 103, da die Abweichung des Bindungswinkels vom "normalen" C-P-C-Winkel (98°) beim Trimeren 103 größer sein sollten als beim Tetrameren 104.

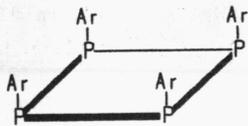
Im ^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) erscheinen im Bereich der bisher bekannten Phosphane ($\delta \approx -65$ bis -100 ppm) vier Resonanzen, die den vier möglichen Isomeren des Tetrameren 104a-d zugeordnet werden müssen.

$\delta = -62.74$ ppm

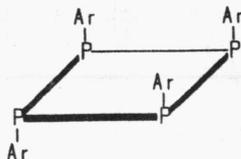
-62.87 ppm

-63.55 ppm

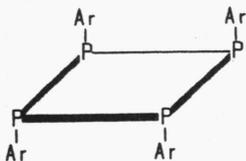
-63.88 ppm



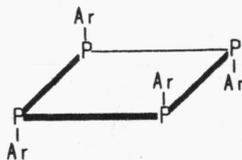
104a



104b



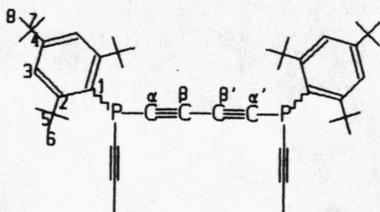
104c



104d

Ar=2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]; J[Hz]) erscheinen die Absorptionen des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes im Bereich der bekannten Bis(alkinyl)phosphane 54. Die Resonanzen bei $\delta=81.56$ ppm (m) und $\delta=93.84$ ppm (m) können durch Vergleich mit dem Bis(ethinyl)phosphan 54g ($\delta=82.14$ ppm und $\delta=96.63$ ppm) den acetylenischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.



31.12 (s, C-8); 34.15 (d, $^4J_{\text{P/C}}=7.04$, C-6); 35.03 (s, C-7); 39.75 (d, $^3J_{\text{P/C}}=4.70$, C-5); 121.43 (d, $^1J_{\text{P/C}}=18.78$, C-1); 124.08 (d, $^3J_{\text{P/C}}=9.39$, C-3); 152.52 (d, $^4J_{\text{P/C}}=1.76$, C-4); 158.14 (d, $^2J_{\text{P/C}}=17.61$, C-2); 81.56 (m, C- α , C- α'); 93.84 (m, C- β , C- β').

IR-Spektrum (KBr; ν [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 2970, 2920, 2880 (s)
 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2080 (m)
 $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 (m)

Eine endgültige Strukturaufklärung ist jedoch nur mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse möglich, die aber wegen unzureichender Qualität der Einkristalle (erschwerte Kristallzucht wegen der 4 möglichen Isomere) bis jetzt noch nicht möglich war.

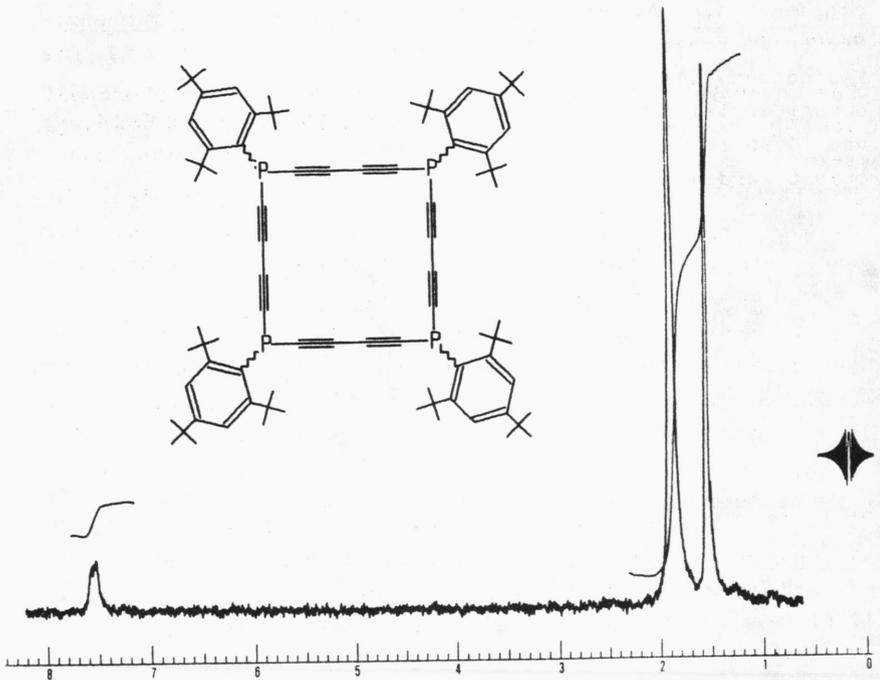


Abb. 13: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CCl_4/TMS)

$\delta=1.33$ ppm (s, 9H) p-tert. Butyl

1.72 ppm (s, 18H) o-tert. Butyl

7.23 ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=3$ Hz, 2H) arom. Ringprotonen

UV-Spektrum (n-Hexan) von 104:

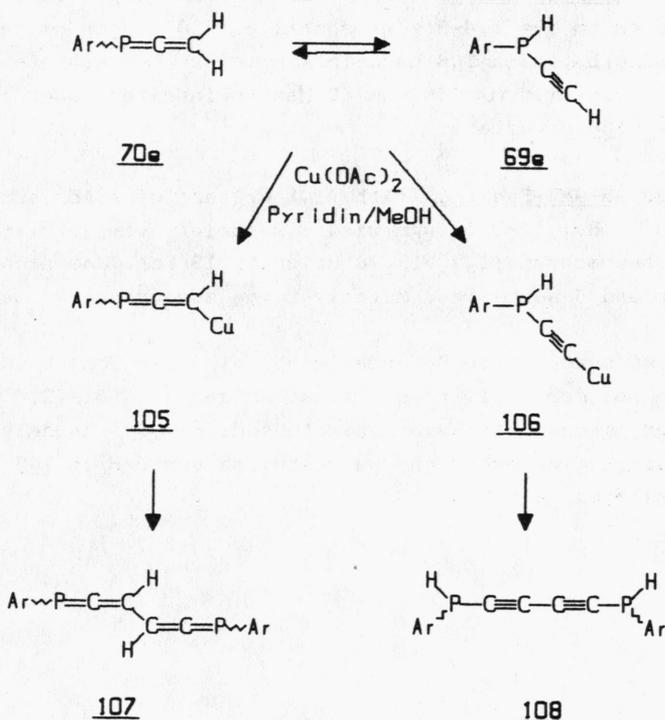
λ_{max} [nm] (ϵ): 219 (91.300); 245 sh (95.800); 254 (97.300);
305 sh (39.500)

IV.3. Untersuchungen zum Kupplungsverhalten von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphaallen

Das unsubstituierte 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphaallen 70e sollte grundsätzlich zu Kupplungsreaktionen befähigt sein.

Das Phosphaallen 70e ist zwar kein terminales Acetylen, besitzt aber, wie Untersuchungen von P. Kreitmeier [84] zeigen, ein acides Proton, das mit n-Butyllithium leicht metalliert werden kann.

Da ein Gleichgewicht Allen 70e \rightleftharpoons Acetylen 69e nicht ausgeschlossen werden kann, könnte man erwarten, daß unter den Bedingungen der Eglintonkupplung (Kupfer(II)acetat in Pyridin) ein Kupferallenid 105 bzw. ein Kupferacetylid 106 entsteht, das dann zum α,ω -Diphosphahexatetraen 107 bzw. zum Diacetylderivat 108 koppelt:



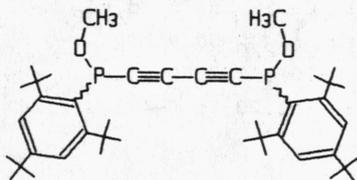
Eine Lösung von Kupfer(II)acetat-monohydrat in Pyridin wird tropfenweise bei Raumtemperatur mit 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphaallen 70e in Pyridin/Methanol versetzt und 3 h auf 60°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkelgrüne Rückstand in Benzol aufgenommen und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man erhält ein bräunlich-gelbes Rohprodukt, das nach Umkristallisation aus Ethanol ein gelbes, feinkristallines Produkt liefert, Schmp. 196°C (Zers.) (Versuch 35).

Das IR-Spektrum zeigt bei 2050 cm^{-1} eine Absorption, die einer C=C-Streckschwingung zugeordnet werden muß. Damit kann offensichtlich die Bildung des Bis(phosphaallens) 107 ausgeschlossen werden. Andererseits spricht das Fehlen einer P-H-Valenzschwingung bei ca. 2400 cm^{-1} gegen das Vorliegen des 1,4-Bis(phosphino)butadiins 108.

Auch das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) macht deutlich, daß es sich weder um das 1,4-Bis(phosphaallen) 107, noch um das Bis(phosphino)butadiin 108 handeln kann. Der beobachtete Molekülpeak liegt mit $m/z=662$ um 60 Masseneinheiten höher als für 107 bzw. 108 erwartet.

Erst das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 14) erlaubt eine Abklärung der Struktur. Bei $\delta=3.16\text{ ppm}$ wird als Dublett vom Dublett ein Signal beobachtet ($J_{\text{P/H}}=15.78\text{ Hz}$ und 1.18 Hz), das nach Integration und δ -Wert einer Methoxygruppe zugeordnet werden muß.

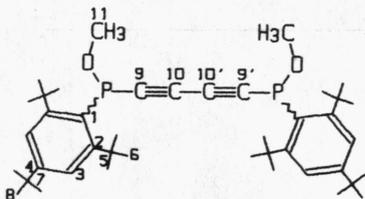
Die spektroskopischen Befunde lassen also den Schluß zu, daß es sich bei dem isolierten Produkt um das 1,4-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenylmethoxyphosphino)butadiin 109 handelt, das sich durch eine zweifache Substitution von P-H in 108 zu P-OCH_3 erklären läßt.



109

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (62.89 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]) bestätigt die Struktur von 109 mit Resonanzen, die für eine Acetylenstrucktureinheit und für eine Methoxygruppe sprechen. Bemerkenswert ist das Kopplungsmuster von C-9 bzw. C-9'. Auf den ersten Blick handelt es sich um ein Dublett von Triplets. Eine genauere Analyse mit Hilfe der Spektrensimulation (Laokoon III) zeigt, daß es sich hier um einen AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums handeln muß, wobei der XX'-Teil den beiden Phosphorkernen zugeordnet werden muß. Aus der Simulation des Teilspektrums ist auch die PP-Kopplung mit $^5J_{\text{P/P}}=6.5$ Hz bestimmbar, während die ^{13}C - ^{13}C -Kopplung wegen der geringen Wahrscheinlichkeit von 2 auftretenden ^{13}C -Kernen auf den Positionen 9 und 9' virtuell verschwindet und somit $J_{\text{C/C}}=0$ Hz gesetzt werden darf.

Prinzipiell kann man auch für das C-10-Kohlenstoffatom ein solches Kopplungsmuster erwarten, jedoch erlauben die, relativ zur Linienbreite kleinen Kopplungen keine exakte Analyse.



31.23 (s,C-8); 34.23 (d, $^4J_{P/C}$ =8.78; C-6); 35.04 (s,C-7); 39.79 (d, $^3J_{P/C}$ =3.90; C-5); 55.75 (d, $^2J_{P/C}$ =27.99,C-11); 90.49 (AA'-Teil von AA'XX': $^1J_{P/C}$ =55.9, $^4J_{P/C}$ =-0.5; $^3J_{C/C}$ =0.0, $^5J_{P/P}$ =6.5,C-9); 96.79 (m,C-10); 127.80 (d, $^3J_{P/C}$ =24.31,C-3); 131.45 (d, $^1J_{P/C}$ =33.85,C-1); 151.20 (s,C-4); 157.20 (d, $^2J_{P/C}$ =18.02, C-2).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) zeigt bei $\delta=88.4$ ppm eine komplexe Signalgruppe, die durch die Überlagerung der zwei AB-Spektren der meso- bzw. d,l-Form entstehen. Auch hier gelang eine exakte Analyse wegen der großen Linienbreite der Signale nicht. Im protonengekoppelten Spektrum kann ein Quartett ($J_{P/H}=15.53$ Hz) mit Feinstruktur beobachtet werden.

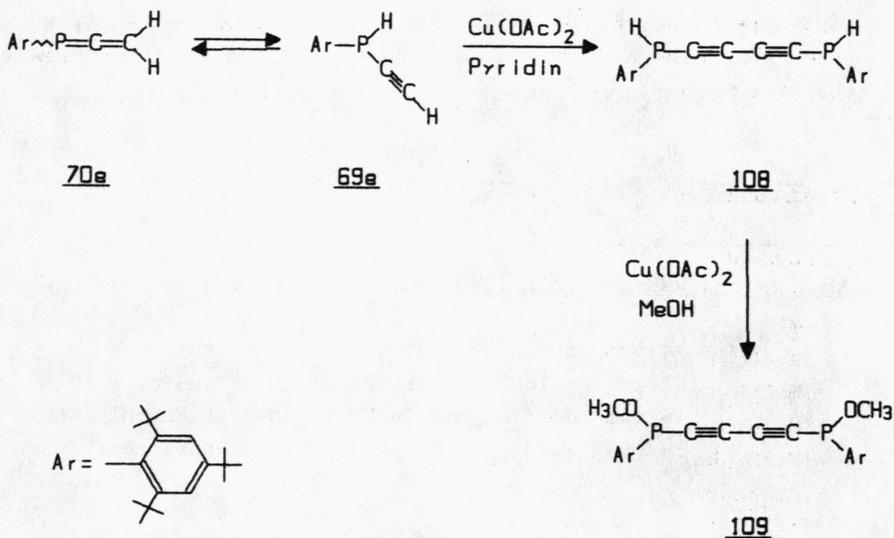
Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	662	2
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	647	2
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	606	19
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	605	44
$[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{29}]$	417	12
$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$	275	2
$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]$	246	2
$[246-\text{CH}_3]^+$	231	18
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100

Wie kann die Bildung von 109 erklärt werden?

Unter den basischen Reaktionsbedingungen muß sich das Phosphaallen 70e in das tautomere Ethynylphosphan 69e umlagern, das dann als terminales Acetylen mit Kupfer(II)acetat zum 1,4-Bis(phosphino)butadiin 108 koppelt.

Im weiteren reagiert das intermediär gebildete 108 offensichtlich mit überschüssigem Kupfer(II)acetat und Methanol – möglicherweise über radikalische Zwischenstufen – sofort zum 1,4-Bis(methoxyphosphino)butadiin 109 ab.



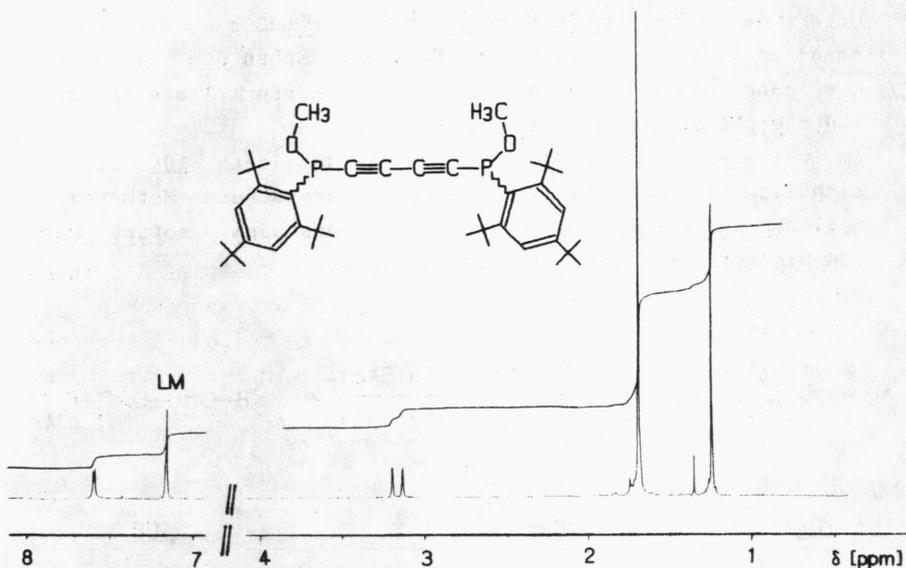


Abb. 14: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; C_6D_6) von 109

- $\delta=1.24$ ppm (d, $^7\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=0.22$ Hz; 9H) p-tert. Butyl
 1.68 ppm (s, 18H) o-tert. Butyl
 3.16 ppm (dd, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=15.78$ Hz; $^8\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=1.18$ Hz; 3H) OCH_3
 7.59 ppm (d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=2.60$ Hz; 2H) m-Ringprotonen

IR-Spektrum (KBr; $\nu[\text{cm}^{-1}]$):

- $\nu(\text{C-H})$: 2950, 2910, 2860 (vs)
 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2050 (w)
 $\nu(\text{C=C})$: 1590 (m)

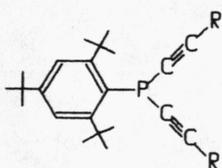
UV-Spektrum (n-Hexan; $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (ϵ)) von 109:

228 sh (24.500); 284 (26.000)

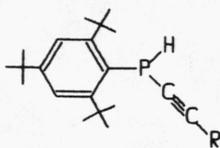
V. Untersuchungen zu Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyl- dichlorphosphan mit Lithiumacetyliden

V.1. Einführung

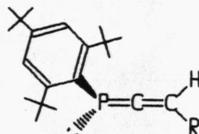
Wie in den letzten Kapiteln bereits ausführlich berichtet, führen Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Lithiumacetyliden zu Bis(alkynyl)phosphanen 54, während Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit Lithiumacetyliden zu Alkynyl-1-H-phosphanen 69 führen, die zu den 3-H-Phosphaallenen 70 umlagern können.



54



69

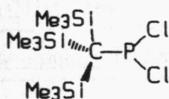


70

Es stellte sich die Frage, ob diese stabilen Phosphate und Phosphaallene nur mit dem sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest existieren, oder ob auch entsprechende stabile Systeme mit weniger raumerfüllenden Substituenten möglich sind.

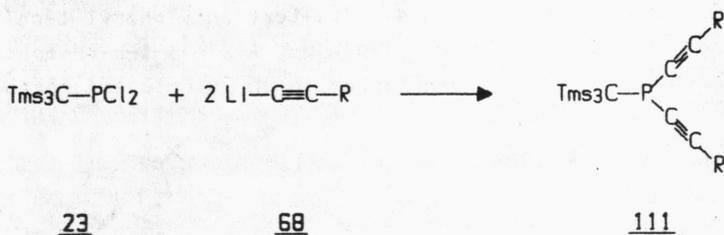
Ein geeigneter Substituent schien uns der Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest zu sein.

Dieser besitzt zwar nicht die große Raumerfüllung des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes und kann demnach den Phosphor nicht so stark abschirmen, sollte aber durch die Trimethylsilyl-Gruppen noch einen zusätzlichen, elektronisch stabilisierenden Effekt auf den λ^3 -Phosphor ausüben.

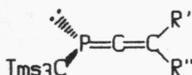


23

Aufgrund dieser Überlegungen versuchten wir entsprechende Umsetzungen mit dem Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 - analog dem 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 - mit Lithiumacetylen im Molverhältnis 1:2 zu Bis-(alkinyl)phosphanen 88 durchzuführen.



Weiterhin sollte überprüft werden, ob mit dem Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest stabile Phosphaallene 112 existieren und dargestellt werden können.

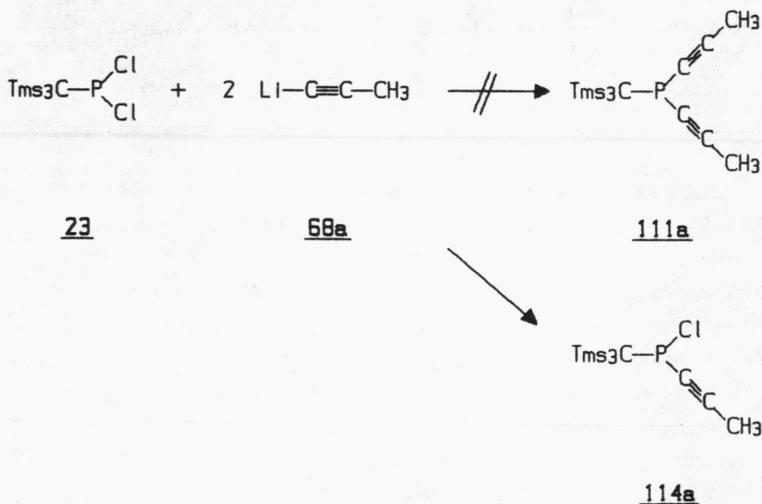


112

Im folgenden werden Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan 23 mit Lithiumacetylid 68 beschrieben.

Versetzt man das Dichlorphosphan 23 in abs. THF bei -78°C langsam mit zwei Moläquivalenten Propinyl-lithium 68a und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennen der Lithiumsalze, Chromatographie an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) ein wachsartiges, farbloses Produkt, Schmp. 92°C (Zers.) (Versuch 37).

Wie die analytischen und spektroskopischen Daten zeigen, handelt es sich hierbei nicht um das erwartete Bis(propinyl)-tris(trimethylsilyl)methylphosphan 111a, sondern überraschenderweise um das Propinyl-1-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114a.



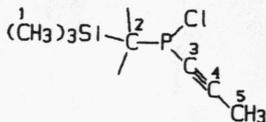
Die Integration des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ (Abb. 15) des erhaltenen Produkts zeigt eindeutig, daß bei $\delta=2.17$ ppm nur eine Methylgruppe im Molekül vorhanden ist, die außerdem eine Phosphorkopplung ($^4J_{\text{P}/\text{H}}=5.0$ Hz) zeigt. Die Trimethylsilyl-Gruppen erscheinen bei $\delta=0.42$ ppm.

Das IR-Spektrum bestätigt mit einer C=C-Streckschwingung bei 2200 und 2170 cm^{-1} das Vorliegen einer Acetylenstruktureinheit.

Der positive Halogenachweis nach Beilstein und das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) mit dem Molekülpeak $m/z=336/338$ bestätigen ebenfalls die Bildung von 114a.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
[M] ⁺	336/38	4
[M-ClSiMe ₃] ⁺	228	8
[228-·CH ₃] ⁺	213	16
[228-·SiMe ₃] ⁺	155	4
[213-·SiMe ₃] ⁺	140	12
[140-·CH ₃] ⁺	125	4
[Me ₃ Si-C=P] ⁺	116	6
[140-·C ₃ H ₃] ⁺	101	9
[Me ₂ Si-C=C-CH ₃] ⁺	97	48
[SiMe ₃] ⁺	73	100

Im ¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz; C₆D₆; δ [ppm]; J[Hz]) liegen die δ -Werte der acetylenischen Kohlenstoffatome im Bereich der literaturbekannten Daten für Alkynylphosphate (z.B. Ph₂P-C¹=C²-Me: δ (C-1)=75.5 ppm; δ (C-2)=105.7 ppm [61]).



4.04 (d, ³J_{P/C}=5.87; C-1); 4.30 (s, C-5); 15.78 (d, ¹J_{P/C}=79.82; C-2); 81.70 (d, ¹J_{P/C}=58.69; C-3); 111.24 (d, ²J_{P/C}=1.76; C-4).

Die Phosphorresonanz im ³¹P-NMR-Spektrum (101.26 MHz; CDCl₃) erscheint bei $\delta=+98.22$ ppm als Singulett, im Vergleich zu den bisher bekannten Phosphanen stark zu tiefem Feld verschoben.

Diese extreme Tieffeldverschiebung muß zum einen, wie bereits erwähnt, auf den elektronischen Einfluß der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe, zum anderen aber auf den Einfluß des Chloratoms zurückgeführt werden. Dieser Einfluß des Chlors konnte schon beim tert.-Butylethinyl-2,4,6-tri-tert.-butylphenyl-1-chlorphosphan 76c beobachtet werden. So liegt die Phosphorresonanz von 76c bei $\delta = -16.20$ ppm, die des tert.-Butylethinyl-2,4,6-tri-tert.-butylphenyl-1-H-phosphans 69c dagegen um ca. 80 ppm zu höherem Feld verschoben bei $\delta = -98.86$ ppm.

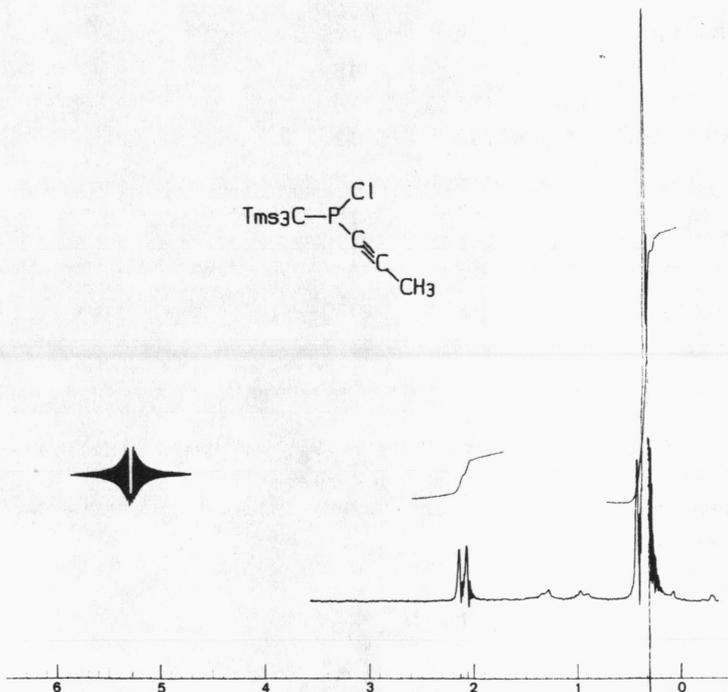


Abb. 15: 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von 114a

$\delta = 0.42$ ppm (s; 27H) $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

2.17 ppm (d; $^4J_{\text{P}/\text{H}} = 5.0$ Hz; 6H) CH_3

Weiterhin versuchten wir das Dichlorphosphan 23 mit Lithiumphenylacetylid 68b im Molverhältnis 1:2 umzusetzen.

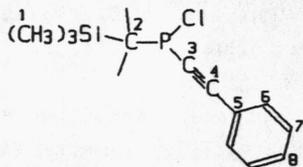
Man tropft langsam zum Dichlorphosphan 23 in THF bei -78°C die Lösung von Lithiumphenylacetylid 68b in THF und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Abtrennen der Salze, Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) und Umkristallisation aus Acetonitril erhält man farblose Nadeln, Schmp. $117\text{--}119^{\circ}\text{C}$ (Versuch 38).

Ein positiver Halogennachweis nach Beilstein und das 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigen wiederum die Bildung des Phenylethynyl-1-chlorphosphans 114b. Die Phenyl-Gruppe erscheint als Multipllett bei $\delta=7.29$ bis 7.48 ppm, während die Resonanz der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe bei $\delta=0.38$ ppm auftritt und eine Phosphorkopplung zeigt ($d, ^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.04$ Hz).

Das IR-Spektrum zeigt außer der Schwingung für die CC-Dreifachbindung bei 2140 cm^{-1} und der für die Trimethylsilyl-Gruppe bei $1250, 840, 820\text{ cm}^{-1}$ keine besonderen Absorptionen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz ; C_6D_6) liegt die Resonanz von 114b mit $\delta=+95.71$ ppm wieder, wie schon bei 114a beobachtet, stark zu tiefem Feld verschoben.

Anhand des ^{13}C (^1H)-NMR- und "off-resonance"-Spektrums (22.64 MHz ; CDCl_3 ; $\delta[\text{ppm}]$; $J[\text{Hz}]$) ist eine vollständige Zuordnung der Kohlenstoffatome möglich.



3.86 ($d, ^3J_{\text{P}/\text{C}}=6.46$; C-1); 15.62 ($d, ^1J_{\text{P}/\text{C}}=79.82$; C-2); 91.30 ($d, ^1J_{\text{P}/\text{C}}=63.97$; C-3); 111.46 ($d, ^2J_{\text{P}/\text{C}}=1.76$; C-4); 122.23 ($d, ^3J_{\text{P}/\text{C}}=3.52$; C-5); 128.46 (s.C-7); 129.36 (s.C-8); 131.40 ($d, ^4J_{\text{P}/\text{C}}=2.93$; C-6)

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt ebenfalls mit dem Molekülpeak $m/z=398/400$ und dem Fragmentierungsmuster die Bildung des Phenylethinyl-1-chlorphosphans 114b.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
[M] ⁺	398/40	19	
[M-ClSiMe ₃] ⁺	290	49	
[290--CH ₃] ⁺	275	32	m* (290→275)=260.78
[M--SiMe ₃] ⁺	202	31	
[202--CH ₃] ⁺	187	17	
[290--Si ₂ Me ₅] ⁺	159	100	
[SiMe ₃] ⁺	73	92	

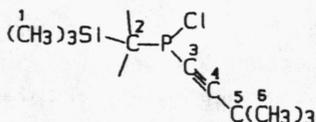
Nachdem sowohl bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit Propinylolithium 68a und Lithiumphenylacetylid 68b im Molverhältnis 1:2 die entsprechenden Ethinyl-1-chlorphosphane 114a und 114b erhalten wurden, setzten wir das Dichlorphosphan 23 mit einem Moläquivalent Lithium-tert.butylacetylid 68c in THF bei -78°C um. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) erhält man ein farbloses Öl, das erst in der Kälte langsam kristallisiert, Schmp. 47.5-49 °C, und das als tert. Butylethinyl-1-chlorphosphan 114c eindeutig identifiziert werden konnte (Versuch 39).

Das ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz; C₆D₆) weist nur zwei Signale auf, die aufgrund ihrer Lage und Intergration eindeutig zugeordnet werden können:

Die tert. Butyl-Gruppe erscheint als Singulett bei $\delta=1.08$ ppm, während die Resonanz des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten bei $\delta=0.42$ ppm auftritt und eine kleine Phosphorkopplung zeigt ($d, {}^4J_{P/H}=1.08$ Hz).

Die Phosphorresonanz im ³¹P-NMR-Spektrum (101.26 MHz; C₆D₆) liegt mit $\delta=+97.92$ ppm als Singulett im erwarteten Bereich.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]) liegen die C-3- und C-4-Kohlenstoffatome im erwarteten Bereich; alle Kohlenstoffatome zeigen hier eine Phosphorkopplung.



4.13 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=6.46$; C-1); 15.78 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=79.82$; C-2); 28.87 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=2.35$; C-5); 29.98 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=1.76$; C-6); 81.46 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=60.45$; C-3); 122.15 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=2.93$; C-4).

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	378/80	28	
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	363/65	4	$m^*(378-363)=348.60$
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	321/23	7	$m^*(378-321)=272.60$
$[\text{M}-\text{ClSiMe}_3]^+$	270	38	$m^*(378-270)=192.86$
$[270-\text{CH}_3]^+$	255	52	$m^*(270-255)=240.83$
$[255-\text{SiMe}_3]^+$	182	28	
$[255-\text{Me}_3\text{SiCP}]^+$	139	58	
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100	

IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 2970, 2900, 2870 (s)

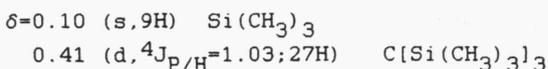
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2200, 2160 (m)

$\nu(\text{SiMe}_3)$: 1250, 860, 835 (vs)

Bei einer weiteren Umsetzung des Tris(trimethylsilyl)methyl-dichlorphosphans 23 mit einem Moläquivalent Lithium-trimethylsilylacetylid 68d in THF bei -78°C erhält man nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) in 44% Ausb. ein gelbliches Öl, das nicht zur Kri-

stallisation gebracht werden konnte und das eindeutig als Trimethylsilylethynyl-1-chlorphosphan 114d identifiziert werden konnte (Versuch 40).

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; C_6D_6) treten nur zwei Signale auf, die aufgrund ihrer Integration und unterschiedlichen Phosphorkopplung eindeutig zugeordnet werden können.

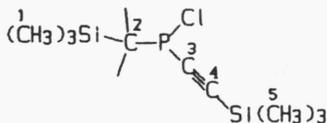


Die Phosphorresonanz im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.26 MHz; C_6D_6) liegt mit $\delta=+93.48$ ppm (s) im erwarteten Bereich.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J[Hz]) erscheint das C-3-Kohlenstoffatom mit $\delta=109.25$ ppm im Gegensatz zu 114b ($\delta=91.30$ ppm) und 114c ($\delta=81.46$ ppm) zu tiefem Feld verschoben.

Diese Beeinflussung der chemischen Verschiebung sp-hybridisierter C-Atome in Alkinen kann, ähnlich wie in Alkenen, auf die Substituenten zurückgeführt werden:

π -Elektronenakzeptor-Substituenten, wie z.B. auch die Trimethylsilyl-Gruppe, führen zu einer Tieffeldverschiebung des β -Kohlenstoffatoms [86].



4.11 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=6.46$; C-1); 15.84 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=79.82$; C-2); 0.78 (s, C-5); 109.25 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=67.49$; C-3); 121.53 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=8.80$; C-4).

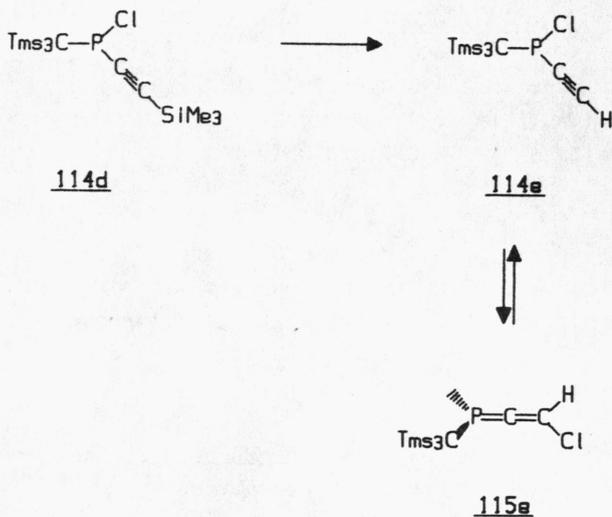
IR-Spektrum (Film [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 2960, 2900 (s)
 $\nu(\text{C=C})$: 2100 (m)
 $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1260, 850, 800 (vs)

Massenspektrum (70 eV; EI/MS) von 114d:

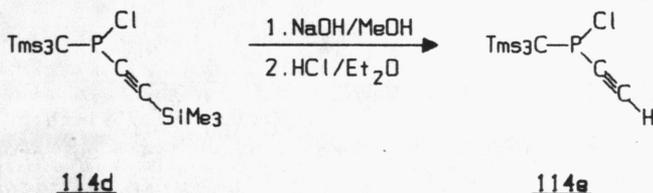
Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
[M] ⁺	394/96	11	
[M-ClSiMe ₃] ⁺	286	35	
[286-·CH ₃] ⁺	271	27	m* (286-271) = 256.79
[271-·SiMe ₃] ⁺	198	48	
[198-·CH ₃] ⁺	183	16	
[286-·Si ₂ Me ₅] ⁺	155	67	
[SiMe ₃] ⁺	73	100	

Das bei der Entsilylierung des Trimethylsilylethynyl-tris-(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphans 114d zu erwartende Ethynyl-1-chlorphosphan 114e sollte unter den Reaktionsbedingungen in einer Propargylumlagerung zum Tris(trimethylsilyl)-methyl-3-H-3-chlorphosphaallen 115e umlagern können.



Die Entsilylierung gelingt durch Umsetzung des Trimethylsilyl-1-chlorphosphans 114d mit Natronlauge in Methanol/Diethylether. Nach Ansäuern mit Salzsäure, Abtrennen und Trocknen der organischen Phase erhält man einen farblosen, kristallinen Rückstand, der nach Umkristallisation aus Ethanol farblose Nadeln bildet, Schmp. 112°C (Zers.) (Versuch 41).

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich überraschenderweise um das Ethynyl-1-chlorphosphan 14e handelt (Ausb. 77%) und nicht um das erwartete, tautomere 3-Chlorphosphaallen 115e.



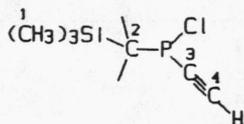
Im IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) wird durch Absorptionen bei 3300 cm^{-1} und 2040 cm^{-1} das Vorliegen von 114e bestätigt:

- $\nu(\text{=C-H})$: 3300 (m)
- $\nu(\text{-C-H})$: 2990, 2960, 2900 (s)
- $\nu(\text{C=C})$: 2040 (m)
- $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1260, 860, 830 (vs)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz; C_6D_6) zeigt für das acetylenische Proton bei $\delta=2.80$ ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $^4J_{\text{P/H}}=4.28$ Hz, die Trimethylsilylgruppen erscheinen bei $\delta=0.37$ ppm ebenfalls als Dublett mit einer Phosphorkopplung von 1.01 Hz.

Die Phosphorresonanz tritt im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum im erwarteten Bereich bei $\delta=+93.12$ ppm als Singulett auf.

^{13}C -NMR-Daten (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J [Hz]):



4.00 (d, $^3J_{\text{P/C}}=6.46$, C-1); 15.52 (d, $^1J_{\text{P/C}}=78.64$, C-2); 87.15
 (d, $^1J_{\text{P/C}}=69.25$, C-3); 101.21 (d, $^2J_{\text{P/C}}=4.11$, C-4)

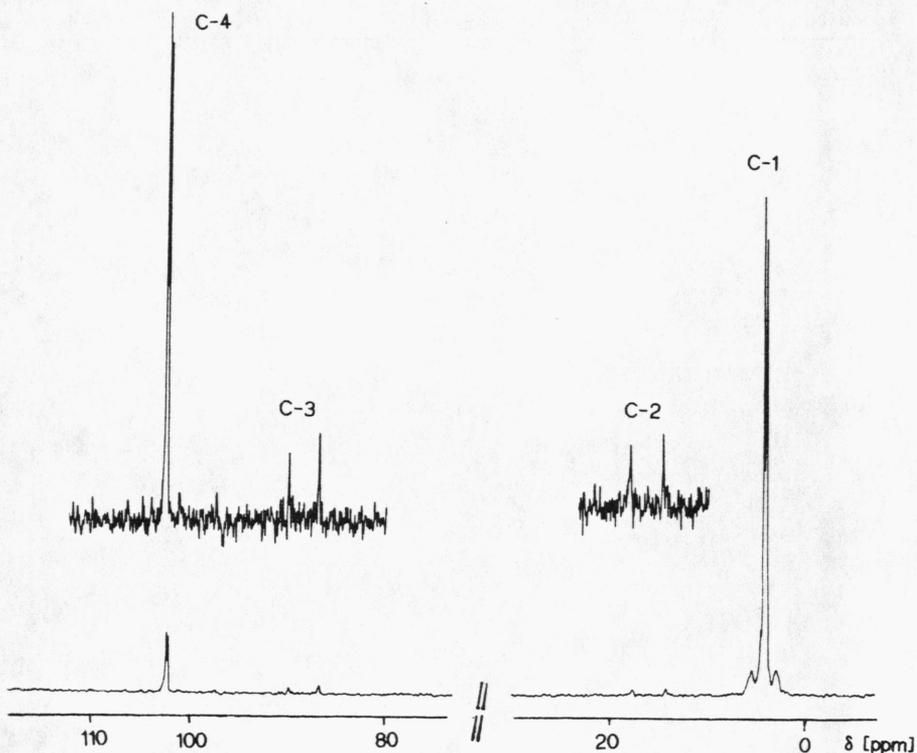


Abb. 16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 114e

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

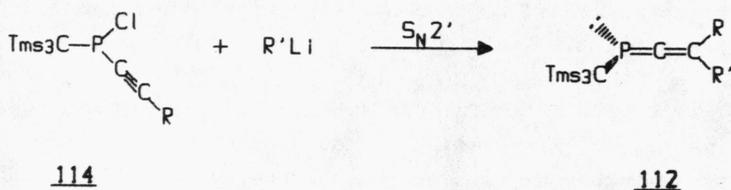
Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
[M] ⁺	322/24	10	
[M-C1] ⁺	287	1	
[M-SiMe ₃] ⁺	249/51	1	
[M-ClSiMe ₃] ⁺	214	16	
[214-CH ₃] ⁺	199	37	m* (214→199)=185.05
[SiMe ₃] ⁺	73	100	

V.3. Untersuchungen zur Darstellung von 1-Tris(trimethylsilyl)methylphosphaallenen

Die Alkynyl-1-chlorphosphane 114 lassen sich, wie unsere Untersuchungen zeigen, leicht durch Umsetzung des Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphans 23 mit den entsprechenden Lithiumacetylidien 68 darstellen und zeigen eine erstaunlich große Stabilität.

Eine Umlagerung in die tautomeren Phosphaallene konnte bislang nicht beobachtet werden.

Können die Alkynyl-1-chlorphosphane 114 mit metallorganischen Verbindungen in die Phosphaallene 112 umgelagert werden?



Die Umsetzung des Phenylethynyl-1-tris(trimethylsilyl)methylchlorphosphans 114b mit Phenyllithium bei -35°C in THF sollte in einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion das 3,3-Diphenyl-1-tris(trimethylsilyl)methylphosphaallen 112b liefern.

Nach der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Kieselgel mit Petrolether (40/60)/Benzol (20:1) und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril konnte lediglich das Edukt, das Phenylethynyl-1-chlorphosphan 114b, isoliert werden (Versuch 42a).

Dieses Ergebnis konnte IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, sowie durch eine positive Beilsteinprobe bestätigt werden.

Weiterhin versuchten wir das tert.-Butylethynyl-1-chlorphosphan 114c mit Phenyllithium umzusetzen. Es konnte aber auch hier nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel mit Petrolether nur das Edukt isoliert und spektroskopisch eindeutig identifiziert werden (Versuch 42b).

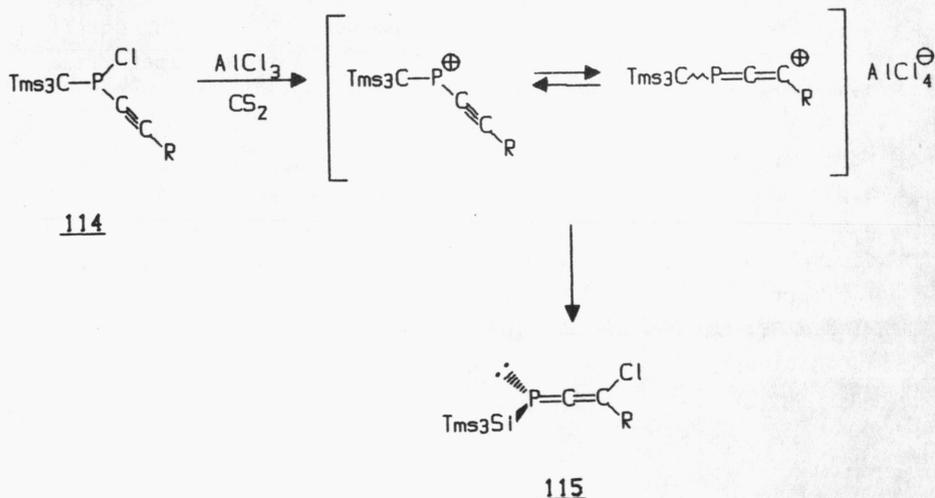
Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß unabhängig von den Substituenten am Acetylen mit lithiumorganischen Verbindungen keine S_N2' -Reaktionen möglich sind.

Da sich Chlorphosphane bei der Umsetzung mit Aluminiumchlorid in die Phosphoniumsalze überführen lassen,



untersuchten wir im folgenden die Reaktion der Alkynyl-chlorphosphane 114 mit $AlCl_3$.

Kann das Chloratom in Chlorphosphanen 114 abstrahiert werden und wenn ja, kann es über das Phosphoniumion bzw. das Phosphaallenkation zu einer Umlagerung zu den 3-Chlorphosphaallen 115 kommen?



Diese Untersuchung führten wir mit dem Phenylethynyl-1-chlorphosphan 114b durch.

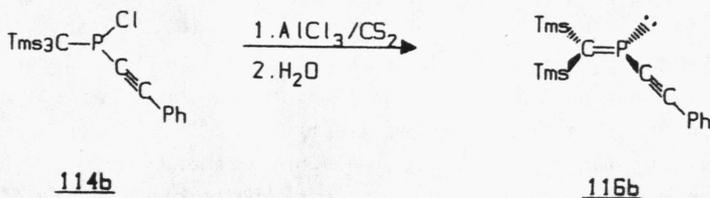
Dazu versetzten wir bei Raumtemperatur das 1-Chlorphosphan 114b in Schwefelkohlenstoff mit 0.1 Moläquivalent Aluminiumtrichlorid. Nach 1.5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die rote Reaktionsmischung vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Die chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel mit Petrolether (40/60)/Benzol (4:1) liefert ein schwach gelbes, öliges Produkt, das selbst unter Stickstoffschutzgas nicht sehr stabil ist und zur Polymerisation neigt (Versuch 43).

Das IR-Spektrum (Film) zeigt neben den besonders ausgeprägten Absorptionsbanden der Trimethylsilyl-Reste noch die Absorption einer $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung bei 2165 cm^{-1} .

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CCl_4) dagegen können im Bereich der Trimethylsilylgruppen zwei Resonanzsignale bei $\delta = -0.12$ ppm und $\delta = +0.22$ ppm, sowie im Aromatenbereich ein breites Signal bei $\delta = +6.92$ bis 7.65 ppm im Verhältnis 9:9:5 beobachtet werden.

Der Halogennachweis nach Beilstein verlief jedoch negativ.

Diese spektroskopische Befunde deuten zusammen mit dem Molekülpeak $m/z=290$ im 70 eV-Massenspektrum auf das Vorliegen von Bis(trimethylsilyl)methylen-phenylethynylphosphan 116b hin.

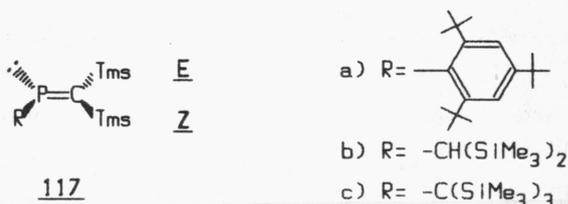


Die beiden im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ beobachteten δ -Werte bei -0.12 und 0.22 ppm können den E- und Z-ständigen Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden.

Eine genaue Zuordnung ist nur durch einen Vergleich mit literaturbekannten 1-R-2-Bis(trimethylsilyl)-1-phosphaalkenen 117 möglich:

A.H. Cowley et al. [89] fand im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-substituierte Phosphaalken 117a chemische Verschiebungen von -0.40 ppm für die Z-SiMe₃-Gruppe und 0.20 ppm für die E-SiMe₃-Gruppe.

Im 1-Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Phosphaalken 117b dagegen ist die Separierung der δ -Werte der Trimethylsilyl-Gruppen deutlich geringer, 0.20 ppm für die Z-SiMe₃- und 0.25 ppm für die E-SiMe₃-Gruppe, das 1-Tris(trimethylsilyl)-methyl-substituierte Phosphaalken 117c zeigt für die beiden Trimethylsilyl-Gruppen nur noch ein Multipllett zwischen 0.2 und 0.3 ppm.



Betrachtet man die chemischen Verschiebungen unseres Ethinylphosphaalkens 116b, so könnten die Resonanzen folgendermaßen zugeordnet werden:

$$\begin{aligned} \delta &= -0.12 \text{ ppm Z-SiMe}_3 \\ \delta &= +0.22 \text{ ppm E-SiMe}_3 \end{aligned}$$

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (101.26 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) liegt der Phosphorwert mit $\delta = +278.98$ ppm im Bereich der von R. Appel [87] beobachteten Resonanz ($\delta = +284.9$ ppm).

Vergleicht man jedoch die Phosphorresonanz von 116 mit anderen Phosphaalkenen, so kann eine deutliche Hochfeldverschiebung von 116 gegenüber Methylenphosphaalkenen vergleichbarer Struktur ($\delta \approx +400$ ppm) beobachtet werden [60,89].

Substituenten mit mesomeriefähigen Elektronenpaaren an der P=C-Einheit schieben die Phosphorresonanz zu höherem Feld [88,89]. Die Hochfeldverschiebung des Ethynylphosphaalkens 116 könnte demnach durch eine Wechselwirkung des π -Systems der CC-Dreifachbindung mit dem π -System der PC-Doppelbindung erklärt werden.

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

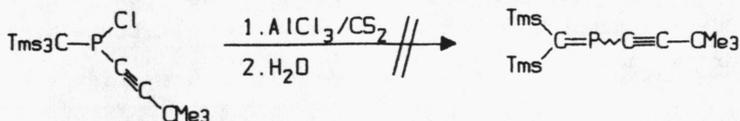
Fragment	m/z	rel.Int. [%]
[M] ⁺	290	19
[M-CH ₃] ⁺	275	12
[M-SiMe ₃] ⁺	217	15
[217-CH ₃] ⁺	202	9
[202-CH ₃] ⁺	187	8
[217-SiMe ₂] ⁺	159	57
[C ₆ H ₅] ⁺	77	67
[SiMe ₃] ⁺	73	100

Aufgrund dieses Resultats stellten wir uns die Frage, ob die Methode der Umsetzung der Alkinyl-1-chlorphosphane 114 mit Aluminiumtrichlorid in Schwefelkohlenstoff allgemein für die Darstellung von Ethynylphosphaalkenen 116 gültig ist.

Um dies zu überprüfen, setzten wir das tert.-Butylethinyl-1-chlorphosphan 114c mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur um und erhielten nach Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) ein farbloses, öliges Produkt (Versuch 44).

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt aufgrund der Lage und der Integration der Signale eindeutig, daß es sich um das Edukt, das tert.-Butylethinyl-1-chlorphosphan 114c, handelt.

Ein positiver Halogennachweis nach Beilstein und ein ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta=+97.92$ ppm) bestätigen ebenfalls dieses Ergebnis.



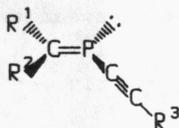
114c

116c

Anscheinend kann die Trimethylchlorsilanabspaltung von Alkynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphanen mit Aluminiumtrichlorid nicht als allgemeine Methode zur Darstellung von Alkynylphosphaalkenen betrachtet werden.

Vermutlich sind mesomeriefähige Substituenten an der Acetyleneinheit nötig, um die P-Cl-Bindung so zu beeinflussen, daß mit AlCl_3 ein TmsCl -Abspaltung möglich ist.

Betrachtet man die in der Literatur bekannten Alkynylphosphaalkene 118, so kann man feststellen, daß nur Verbindungen mit Phenyl- und Trimethylsilyl-Substituenten stabil sind [87].



118

	a	b	c	d
R ¹	Tms	Tms	Tms	Tms
R ²	Tms	Ph	Tms	Ph
R ³	Tms	Ph	Ph	Tms

V.4. Zusammenfassung und Diskussion der spektroskopischen Daten der 1-Chlorphosphate 114

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten (Tab. 10), sowie die UV-Daten (Tab. 11) der Alkyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphate 114a-e zusammengefaßt:

Tab. 10: spektroskopische Daten von 114a-e:

	^{13}C -NMR-Daten δ [ppm], J [Hz]		^{31}P -NMR-Daten δ [ppm], J [Hz]
	C-3	C-4	
<u>114a</u> R=Me	81.70 (d,58.69)	111.24 (d,1.76)	+96.71
<u>114b</u> R=Ph	91.30 (d,63.97)	111.46 (d,1.76)	+95.71
<u>114c</u> R= ^t Bu	81.46 (d,60.45)	122.15 (d,2.93)	+97.02
<u>114d</u> R=Tms	109.25 (d,67.49)	121.53 (d,8.80)	+93.48
<u>114e</u> R=H	87.15 (d,69.25)	101.21 (d,4.11)	+93.12

Tab.11: UV-Daten (n-Hexan; λ_{\max} [nm] (ϵ)) von 114a-e:

<u>114a</u> R=Me	220 (3.600); 235 sh (2.300); 292 (700)
<u>114b</u> R=Ph	218 (11.000); 244 sh (15.000); 255 (17.900); 270 sh (13.000)
<u>114c</u> R=CMe ₃	218 (5.300); 240 sh (2.700); 260 sh (1.400); 296 sh (600)
<u>114e</u> R=H	216 (7.300); 237 sh (5.500); 260 sh (3.300); 288 sh (1.800)

Diskussion der spektroskopischen Daten:

¹H-NMR-Spektren:

Die ¹H-NMR-Spektren von 114a-e belegen aufgrund ihrer Integrale eindeutig das Vorliegen der Alkinyl-1-chlorphosphane.

³¹P-NMR-Spektren:

Die ³¹P-Verschiebungen von 114a-e liegen im Gegensatz zu den bisher bekannten Alkinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphanen 69 ($\delta \approx -100$ ppm) und Bis(alkinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphane 54 ($\delta \approx -70$ ppm) sehr stark zu tiefem Feld verschoben.

Vergleicht man jedoch die Resonanzen von 114 mit Alkinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphanen 76 ($\delta \approx -20$ ppm), so ist die Tieffeldverschiebung geringer.

Massenspektren:

Die Massenspektren zeigen neben den Molekülpeaks immer das durch Trimethylchlorsilanabspaltung entstandene Fragment $[\text{Tms}_2\text{C}=\text{P}\sim\text{C}=\text{C}-\text{R}]^+$ mit meist geringer Intensität.

IR-Spektren:

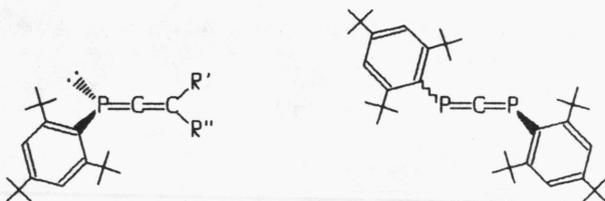
In den IR-Spektren von 114a-e dominieren die SiMe_3 -Absorptionen bei 1250 bzw. 840 cm^{-1} . Es tritt aber in allen Spektren die für eine Acetyleneinheit charakteristische Absorption bei ca. 2100 cm^{-1} mit mittlerer Intensität auf.

VI. Untersuchungen zur Darstellung von Phosphabutatrienen

VI.1. Einführung und Synthesestrategien

Auf dem Gebiet der Phosphakumulene setzte seit Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten, vor allem des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes, eine stürmische Entwicklung ein.

In den letzten Jahren gelang insbesondere die Darstellung der Phosphaallene 71 und des Diphosphaallens 33 auf unterschiedlichen Wegen. Über diese Synthesen wurde oben (Kap. III.3.3. und Kap. I) bereits berichtet.

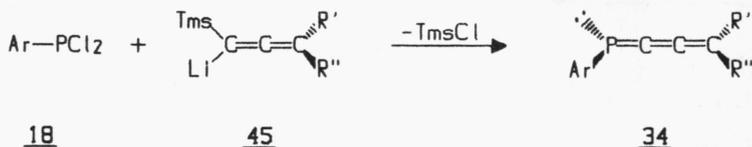


71

33

Auch die Verlängerung der Polyenkette in Phosphaallenen um eine Kohlenstoffeinheit zu Phosphabutatrienen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

G. Märkl und J. Sejпка [51] gelang 1986 durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit monolithierten Allenen 45 und anschließender, z.T. spontaner Eliminierung von Trimethylchlorsilan die Darstellung der ersten 1-Phosphabuta-1,2,3-triene 34.



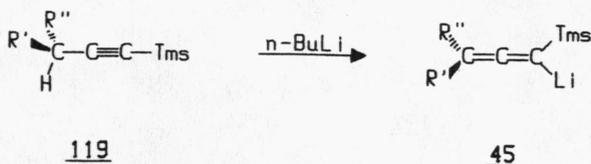
18

45

34

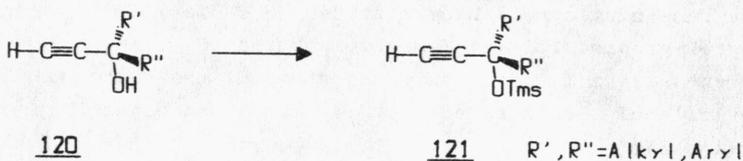
R', R'' = Alkyl, Aryl

Die monolithiierten Allene 45 sind durch Metallierung und anschließender basenkatalysierter Propargylumlagerung aus den 1-Trimethylsilyl-3-R'-3-R''-propinen 119 zugänglich [90].

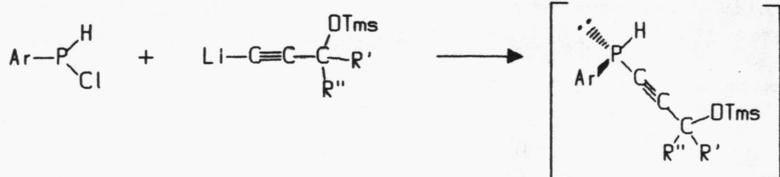
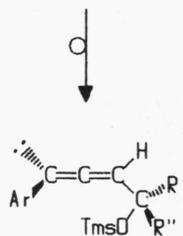
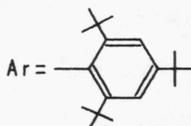


Da die Darstellung von Phosphabutatrienen durch die schlechte Zugänglichkeit der monolithiierten Allene 45 bzw. durch die Instabilität der Trimethylsilylpropine 119 limitiert war, hat U. Herold [91] durch Umsetzungen der Lithiumacetylide der 3R,3R'-3-Trimethylsiloxy-1-propine 121 mit 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 einen neuen Zugang zu den Phosphabutatrienen erschlossen.

Die Propine 121 sind aus den entsprechenden Propargylalkoholen 120 durch Umsetzung mit Hexamethyldisilazan/Trimethylchlorosilan in n-Hexan [92] bzw. mit Imidazol/Trimethylchlorosilan in DMF [93] als Silylierungsmittel gut zugänglich.



Die Lithiumacetylide 122 (erhältlich durch Metallierung der Propine 121 mit n-BuLi in THF bei -78°C) reagieren mit dem 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 direkt zu den Phosphaallenen 124, die offenbar unter den Reaktionsbedingungen quantitativ aus den erwarteten 1-H-1-Phosphaalkinen 123 in die Allene 124 umlagern.

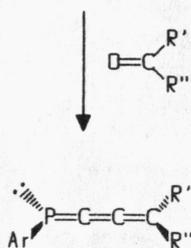
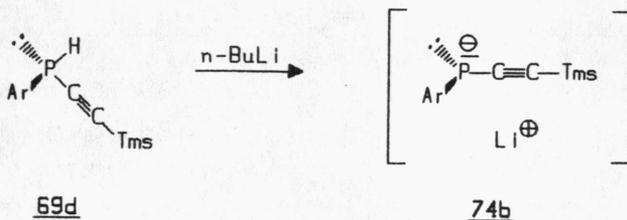
64122123124

Eine Eliminierung von Trimethylsilanol aus den Allenen 124 in die entsprechenden Phosphabutatriene 34 konnte nicht beobachtet werden.

Die Umsetzung der Lithiumsalze der 3,3-Diaryl-3-trimethylsiloxy-1-propine 121 mit Monochlorphosphan 64 liefert neben den Allenen 124 z.T. die, durch spontane Eliminierung von Trimethylsilanol entstandenen 4,4-Diaryl-1-phospha-1,2,3-butatriene 34.

34b) $\text{R}'=\text{R}''=\text{Ph}$ c) $\text{R}'=\text{Ph}$, $\text{R}''=\text{p-Tolyl}$ d) $\text{R}'=\text{Ph}$, $\text{R}''=\alpha\text{-Naphthyl}$

Eine weitere Methode zur Darstellung von Phosphabutatrienen stellt die Wittig-Peterson-Kondensation dar [95]. Ausgehend vom lithiierten Trimethylsilylethynylphosphan **74**, das vorwiegend in der Phosphidstruktur **74b** vorliegt, konnte P. Kreitmeier [94] durch Umsetzungen mit Carbonylverbindungen eine Reihe von Phosphabutatrienen synthetisieren.

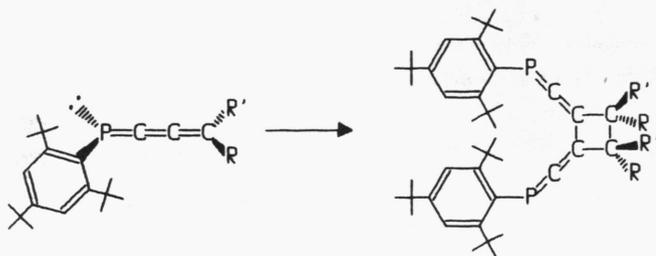


34 R', R'' = Alkyl, Aryl

Ar = 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

Dabei wurden bei einigen Umsetzungen mit Carbonylverbindungen Dimere der erwarteten Phosphabutatriene **34** isoliert; beispielsweise konnte mit Cyclohexanon das 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutan **125** eindeutig mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden.

Bei diesen Dimerisierungen handelt es sich um eine Kopf/Kopf-Dimerisierung - analog den bekannten Allendimerisierungen.



34

125

R, R' = Cyclohexyl

R = R' = Me

R = R' = H

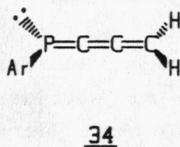
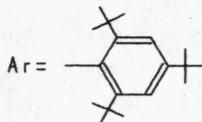
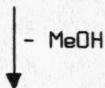
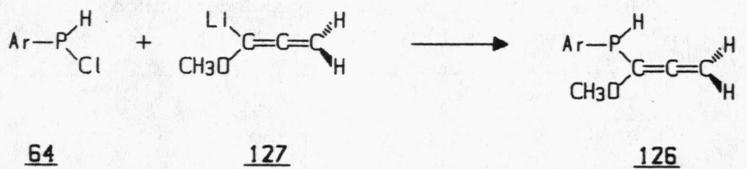
Betrachtet man die aufgeführten Varianten, so stellt immer eine Eliminierung von Trimethylchlorosilan, Trimethylsilanol oder Lithiumsilanolat den letzten Schritt zur Bildung der Phosphabutatriene dar.

Aufgrund dieser Tatsache überlegten wir uns, ob durch eine Eliminierung von Methanol aus geeigneten Systemen auch Phosphabutatriene dargestellt werden könnten.

Welche Vorstufen wären für eine dementsprechende Eliminierung geeignet und über welchen Weg könnten diese dargestellt werden?

Als geeignetes System erschien uns ein 1-H-2-Methoxy-4-R-4-R'-1-phosphabuta-2,3-dien 126.

Dabei lag es nahe, das 1-Phosphabuta-2,3-dien aus einem C₃-Block, beispielsweise dem metallierten Methoxyallen 127, durch Verknüpfung mit dem 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 aufzubauen.



VI.2. Untersuchungen zur Darstellung von 1-(2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl)-1-phosphabuta-1,2,3-trien durch Umsetzung von 1-Lithium-1-methoxyallen mit Monochlorphosphan

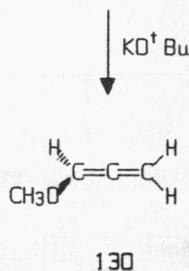
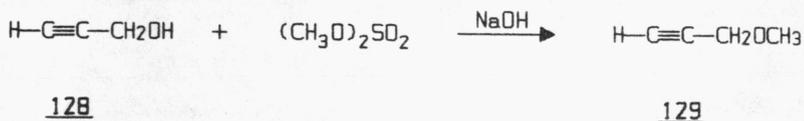
VI.2.1. Darstellung von Methoxyallen 130

Zunächst benötigten wir ein 1-Lithium-1-methoxyallen 127, das sich durch Metallierung mit n-Butyllithium aus dem Methoxyallen 130 erzeugen läßt [98].

Die Darstellung von 130 wurde bereits in der Literatur von S. Hoff, L. Brandsma und J.F. Arens beschrieben:

Ausgehend vom Propargylalkohol 128 erhielten wir durch Umsetzung mit wäßriger Natronlauge und Dimethylsulfat den bei 60-61°C destillierenden Methylpropargylether 129 (Versuch 45) [96].

3-Methoxy-propin-1 129 läßt sich leicht durch Erwärmen mit Kalium-tert.butylat in das tautomere, leicht flüchtige Methoxyallen 130 überführen (Versuch 46) [97].

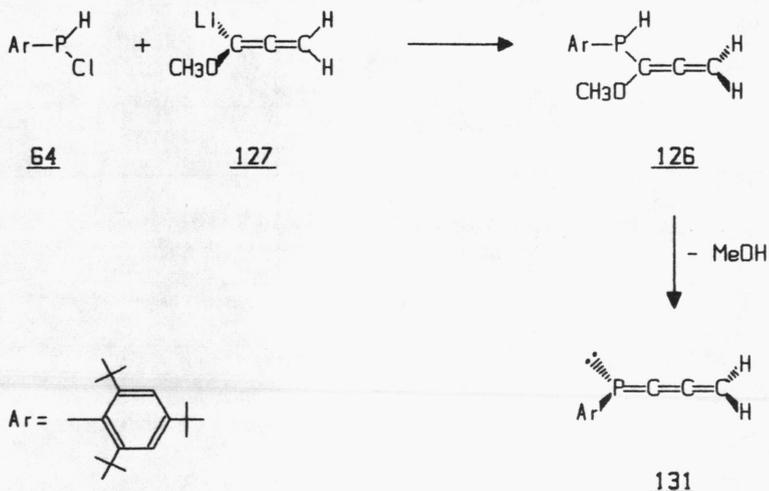


Tab. 12: Physikalische und spektroskopische Daten des Methylpropargylethers 129 und des tautomeren Methoxyallens 130

	<u>106</u>	<u>107</u>
Ausb.	65%	73%
Sdp. [°C] (Torr)	60-61 (760)	49-50 (760)
n_D^{20}	1.3972	1.4264
<u>IR</u> (Film) [cm ⁻¹]: ν(≡C-H): ν(C≡C): ν(C=C=C):	3290 2110 ---	--- --- 1950
<u>¹H-NMR</u> (60MHz; CDCl ₃) δ [ppm]; J [Hz]: -OCH ₃ -CH ₂ H-C≡ =C-H	3.4 4.2 3.1 ---	3.3 5.4 (d, ⁴ J _{H/H} ≈ 6) --- 6.6 (d, ⁴ J _{H/H} ≈ 6)

VI.2.2. Umsetzungen des 1-Lithium-1-methoxyallens 104 mit 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64

Analog der in Kap. III beschriebenen Umsetzungen von Monochlorphosphan 64 mit 1-Lithiumacetyliden 68 sollte 64 mit dem metallierten Methoxyallen 127 zum 1-H-2-Methoxy-1-phosphabuta-2,3-dien 126 kuppeln; die Eliminierung von Methanol könnte dann in einer Weiterreaktion zum Phosphabuta-1,2,3-trien 131 führen.

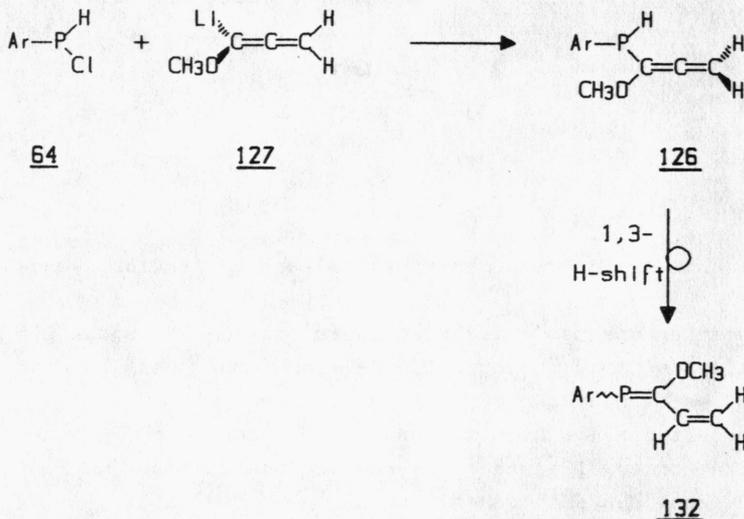


Die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit dem metallierten Methoxyallen 127 (dargestellt durch Metallierung von Methoxyallen 130 mit n-BuLi in THF/Hexan bei -30°C) liefert nach Abtrennen der Salze und zweimaliger Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) neben dem Zersetzungsprodukt 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 und dem Bis-(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 67 einen gelben, öligen Rückstand (Versuch 47).

Während das EI-Massenspektrum mit einem Molekülpeak $m/z=346$ für das Vorliegen des 1-H-2-Methoxy-1-phosphabuta-2,3-diens 126 spricht, erscheint im IR-Spektrum weder eine P-H-Valenzschwingung noch eine charakteristische Allenbande.

Auch das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 17) stimmt nicht mit der angenommenen 1-H-Phosphanstruktur überein. Es zeigt keine Resonanz mit der, für ein Phosphanproton typischen P/H-Kopplungskonstante von ca. 200 Hz.

Aufgrund der Integration und des $^1\text{H}(^{31}\text{P})\text{-NMR-Spektrums}$ konnte das Produkt als 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-2-methoxy-2-ethylen-1-phosphaalken 132 identifiziert werden.

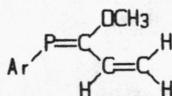


Eine genaue Zuordnung der Signale zu den beiden möglichen E/Z-Isomeren konnte im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ nicht getroffen werden. Auch über das Isomerenverhältnis konnte keine Aussage gemacht werden.

Lediglich für die Methoxygruppe können für die E/Z-Isomere zwei Dubletts bei $\delta=3.84$ ppm ($^4\text{J}_{\text{P/H}}=2.97$ Hz) und $\delta=3.78$ ppm ($^4\text{J}_{\text{P/H}}=2.85$ Hz) beobachtet werden. Die Resonanzen der üblichen Molekülteile erscheinen für die E/Z-Isomere scheinbar bei nahezu gleichen Werten und können nicht getrennt zugeordnet werden. Neben den Resonanzen des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Restes erscheint die Methylengruppe als Multipllett zwischen $\delta=4.54$ und 4.61 ppm, die endständige Methylengruppe als Dublett vom Dublett bei $\delta=5.51$ ppm mit Kopplungskonstanten $^3\text{J}_{\text{H/H}}=6.47$ Hz und $^3\text{J}_{\text{P/H}}=2.81$ Hz.

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) bestätigt die postulierte Struktur von 132. Es erscheinen für die beiden möglichen E/Z-Isomere zwei scharfe Signale bei $\delta=141.36$ ppm und $\delta=120.64$ ppm im Verhältnis 6:1 in einem für Phosphaalkene typischen Bereich.

Aus sterischen Gründen kann vermutet werden, daß das E-Isomere E-132 ($\delta=141.36$ ppm) das Hauptprodukt darstellt.



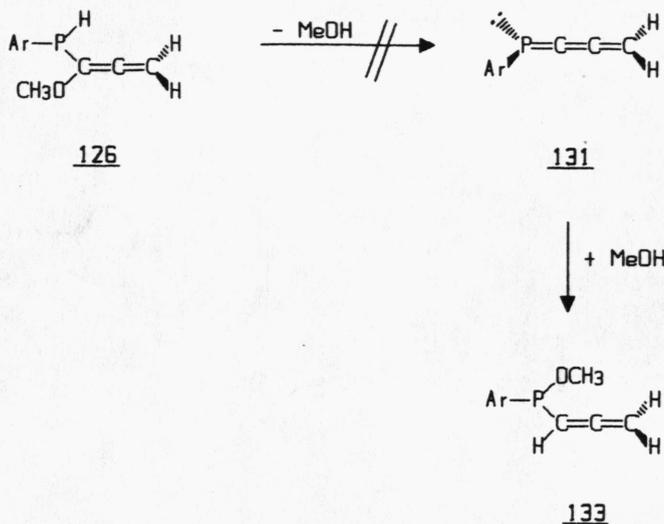
E-132

Wie kann die Bildung des Phosphaalkens 132 erklärt werden?

Es ist anzunehmen, daß sich zuerst das 1-H-Phosphan 126 bildet, aus dem dann durch 1,3-H-Verschiebung das Phosphaalken 132 entstehen könnte.

Eine alternative Eliminierung von Methanol aus 126 zum Phosphabutatrien 131 und eine erneute Rückaddition in 2,3-Stellung kann ausgeschlossen werden.

Nach P. Kreitmeier [84] liefert die basenkatalysierte Addition von Ethanol an Phosphabutatriene 1-Ethoxyphosphane. Hiernach wäre die Anlagerung von Methanol an 131 an der PC-Doppelbindung zum 1-Methoxyphosphan 133 zu erwarten, was auszuschließen ist.



Massenspektrum (70 eV; EI/MS) von 132:

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	346	37	
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	331	69	
$[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$	315	5	
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	290	39	$m^* (346 \rightarrow 290) = 243.06$
$[290-\text{CH}_3]^+$	275	73	$m^* (290 \rightarrow 275) = 260.76$
$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]^+$	246	16	
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100	
$[\text{C}_4\text{H}_7]^+$	55	70	

IR-Spektrum (Film $[\text{cm}^{-1}]$):

$\nu(\text{C}-\text{H})$: 2980, 2910, 2875 (vs)

$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 (m)

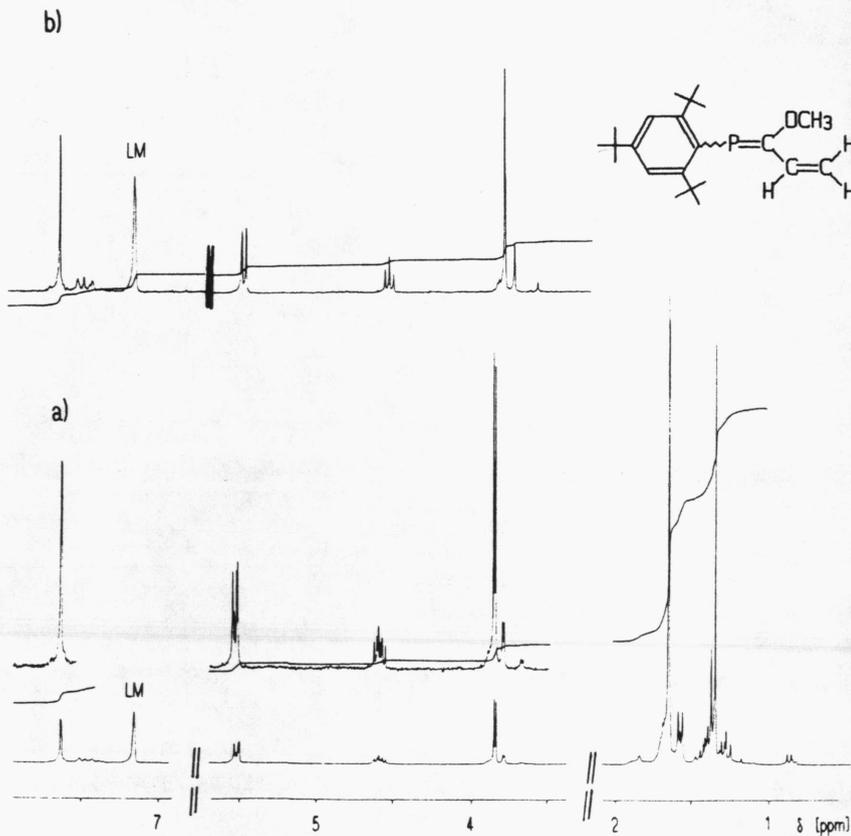
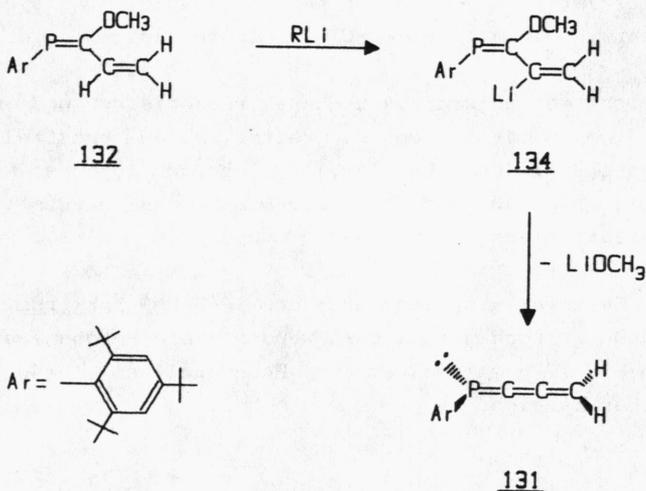


Abb. 17: a) ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz; C_6D_6) und
 b) $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Teilspektrum von 132

- $\delta=1.34$ ppm (s, 9H) p-tert. Butyl
- 1.64 ppm (d, $^5\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=0.72$ Hz; 18H) o-tert. Butyl
- 3.84 ppm (d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=2.97$ Hz; 3H) bzw.
- 3.78 ppm (d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=2.85$ Hz) OCH_3
- 4.54-4.61 ppm (m; $^3\text{J}_{\text{H}/\text{H}}=6.44$ Hz; 1H) $\text{HC}=\text{C}$
- 5.51 ppm (dd; $^3\text{J}_{\text{H}/\text{H}}=6.47$ Hz; $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=2.81$ Hz; 2H) $=\text{CH}_2$
- 7.62 ppm (d; $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=1.57$ Hz; 2H) m-Ringprotonen

Ausgehend vom 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-2-methoxy-2-ethylen-1-phosphaalken 132 versuchten wir durch Metallierung und anschließender Eliminierung von Lithiummethanolat aus 134 das Phosphabutatrien 131 darzustellen.



Die Metallierung des Phosphaalkens 132 gelingt mit tert.-Butyllithium in THF bei $-78^{\circ}C$. Nach langsamer Erwärmung der dunkelroten Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde Trimethylchlorosilan im Überschuß zugespritzt, worauf sich die Mischung sofort aufhellte. Nach der üblichen Aufarbeitung (Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60)/Benzol (4:1)) erhält man einen gelblich kristallinen Rückstand, der aus Benzol/Acetonitril umkristallisiert ein feines, farbloses Produkt, Schmp. $181-184^{\circ}C$, liefert (Versuch 48).

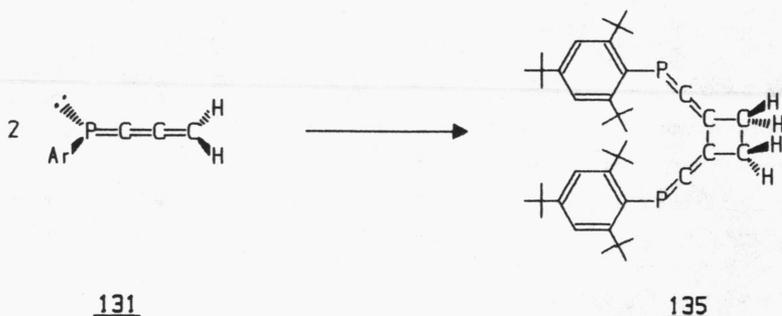
Das 60 MHz- 1H -NMR-Spektrum (Abb. 18) dieses Produkts zeigt neben den beiden Singulets der o- und p-tert.-Butylgruppen ($\delta = 1.33$ und 1.62 ppm) ein breiteres Signal der m-Protonen am Aromaten bei $\delta = 7.44$ ppm, sowie eine relativ breite, unstrukturierte Absorption zwischen $\delta = 2.52$ und 2.66 ppm.

Die Lage und Integrale der Signale lassen die Vermutung zu, daß es sich hier tatsächlich um das erwartete Phosphabutatrien 133 handeln könnte.

Das IR-Spektrum dagegen zeigt keine für Phosphabutatriene charakteristische Absorption bei ca. 1940 cm^{-1} , die der Phosphabutatrieneinheit ($\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) zuzuordnen ist.

Vergleicht man allerdings die spektroskopischen und physikalischen Daten mit den von P. Kreitmeier [84] ermittelten Werten des 1,3-Bis(phosphaallenyl)cyclobutans 135, so kann man feststellen, daß auch hier das Dimere des unsubstituierten Phosphabutatriens 131 vorliegen muß.

Diese Feststellung kann durch das ^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz ; CDCl_3) noch untermauert werden. Die Resonanz erscheint bei $\delta=+86.17\text{ ppm}$ in einem für Phosphaallene ($\delta=40\text{--}100\text{ ppm}$) typischen Bereich.



Spektroskopische Daten von 135:

^1H -NMR-Spektrum (250 MHz ; CDCl_3):

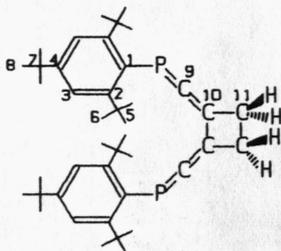
$\delta=1.33\text{ ppm}$ (s, 18H) o-tert. Butyl

1.62 ppm (breites s, 36H) p-tert. Butyl

$2.52\text{--}2.66\text{ ppm}$ (m, 4H) CH_2 (AA'BB'XX'-Spektrum, Auswertung ist hier aber nicht möglich)

7.44 ppm (breites s, 4H) m-Aryl

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]; J[Hz]):



234.02 (dd, $^1J_{\text{P/C}}=23.53$, $^4J_{\text{P/C}}=1.47$, C-9); 153.46 (s, C-2);
 149.59 (s, C-4); 131.39 (dd, $^1J_{\text{P/C}}=68.3$, $^6J_{\text{P/C}}=2.0$, C-1); 121.99
 (s, C-3); 121.99 (pt, $^2J_{\text{P/C}}=14.93$, $^3J_{\text{P/C}}=14.93$, C-10); 38.06 (s,
 C-5); 34.96 (s, C-7); 33.38 (d, $^4J_{\text{P/C}}=7.30$, C-6); 31.33 (s, C-8);
 27.81 (d, $^3J_{\text{P/C}}=13.27$, C-11).

^{31}P -NMR-Spektrum (101.26 MHz; CDCl_3):

$\delta=86.17$ ppm (s)

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	628	5
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	613	2
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	571	21
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	515	13
$[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{29}]^+$	383	3
$[\text{M}]^{2+}$	314	2
$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$	275	11
$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]^+$	246	5
$[\text{C}_{18}\text{H}_{29}]^+$	231	35
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	58
$[\text{C}_4\text{H}_8]^+$	56	100
$[\text{C}_4\text{H}_7]^+$	55	97

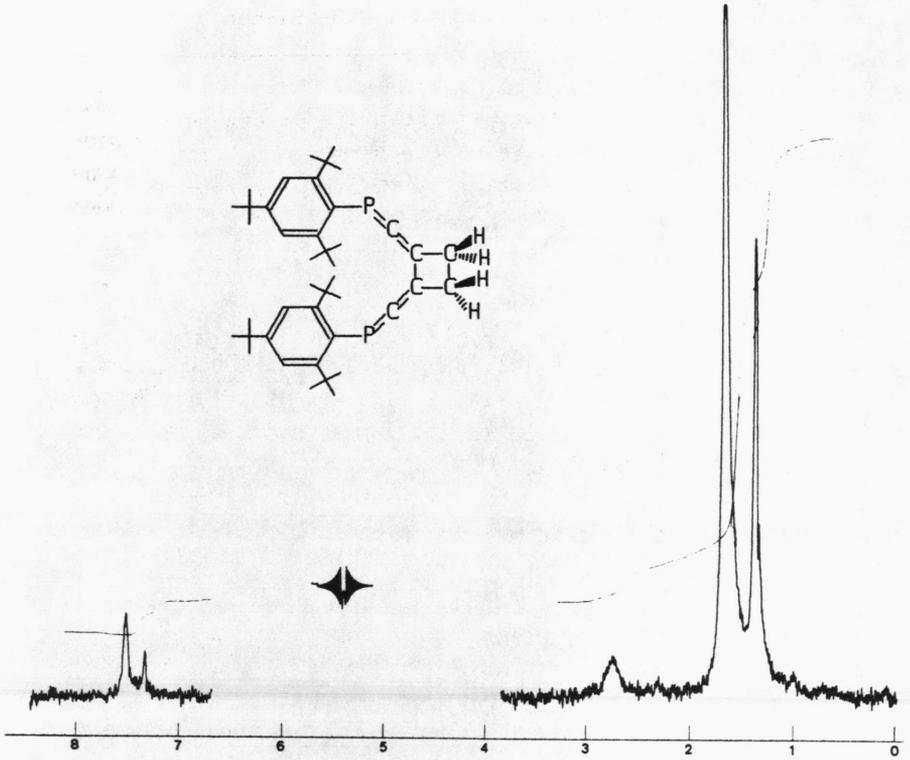
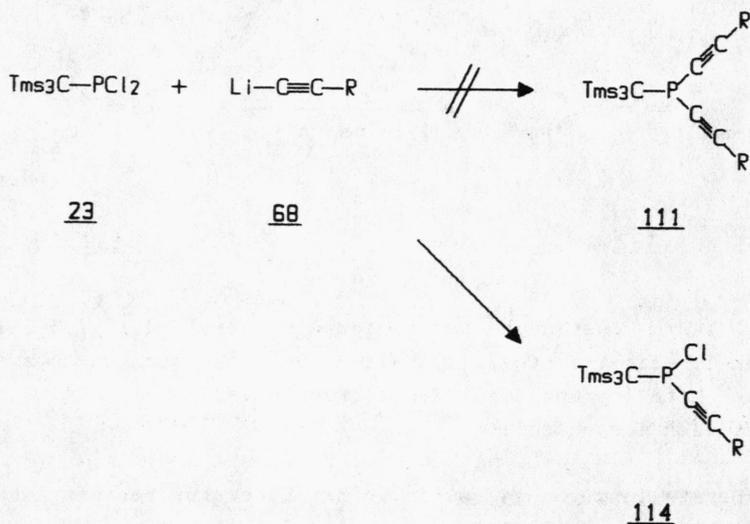


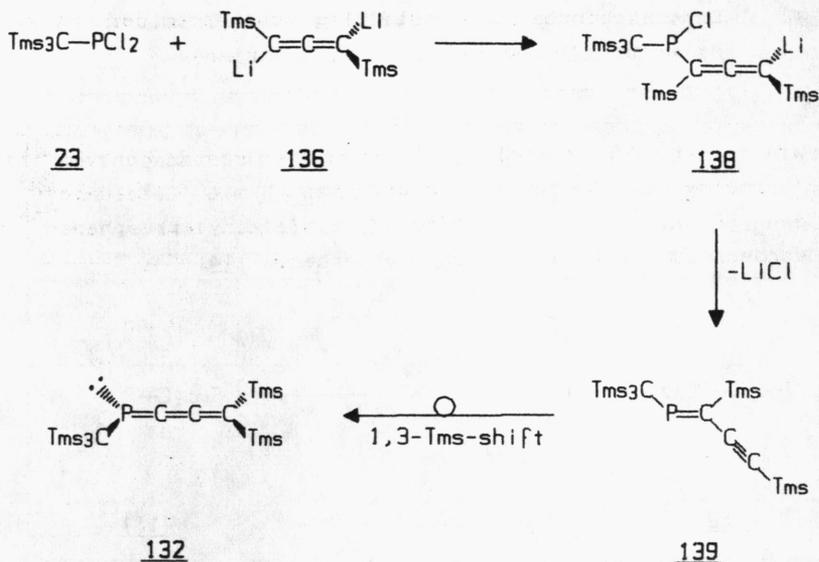
Abb. 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; CDCl_3) von 135

VI.3. Untersuchungen zur Darstellung von 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-1-phosphabuta-1,2,3-trienen

Wie in Kap. V beschrieben, führten die Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit Lithiumacetyli-
den 68 nicht zu den erwarteten Bis(alkinyl)phosphanen 11,
sondern zu den Alkinyl-1-chlorphosphanen 114.



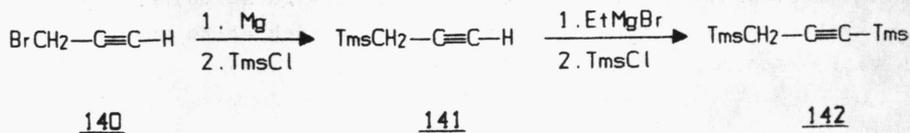
Aufgrund dieses Resultats konnten wir uns vorstellen, daß sich Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)allen 136 im Molverhältnis 1:1 analog der Reaktionssequenz von S. Pflaum [98] auch zum entsprechenden Phosphabutatrien 137 umsetzen lassen sollte. Dabei müßte sich in einem ersten Reaktionsschritt das 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlor-4-lithium-2,4-bis(trimethylsilyl)-1-phosphabuta-2,3-dien 138 bilden; eine Eliminierung von Lithiumchlorid zum entsprechenden Ethinylphosphaalken 139 und eine anschließende 1,3-Trimethylsilylverschiebung sollte dann zum Phosphabutatrien 137 führen.



Für diese Umsetzungen benötigten wir zuerst das 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)allen 136, das sich durch zweifache Metallierung aus 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1-propin 142 darstellen lassen sollte.

Die Darstellung von 142 wurde in der Literatur bereits mehrfach beschrieben [99-105].

Ausgehend von Propargylbromid 140 erhielten wir über die Grignard-Verbindung und Umsetzung mit Trimethylchloresilan das 3-Trimethylsilyl-1-propin 141 [106], das durch zweimalige Destillation bei 86-90 °C gereinigt werden konnte (Versuch 49). 141 kann mit Ethylbromid leicht in die Acetylengrignard-Verbindung überführt werden und reagiert dann mit Trimethylchloresilan glatt zum 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1-propin 142 [107] (Versuch 50).



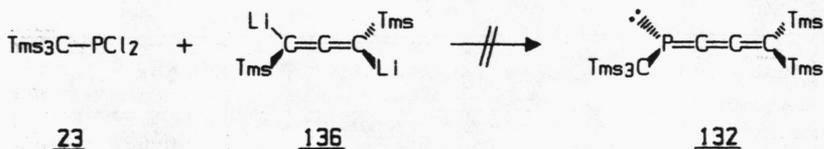
Tab. 13: Physikalische und spektroskopische Daten der Silylpropine 141 und 142

	<u>141</u>	<u>142</u>
Ausb.	57%	55%
Sdp. [°C] (Torr)	86-90 (760)	68-69 (48-50)
IR (Film) [cm ⁻¹]:		
ν(=C-H) :	3320	---
ν(C=C) :	2105	2160
ν(SiMe ₃):	1245,840	1245,840
¹ H-NMR (60MHz; CDCl ₃)		
δ[ppm]; J[Hz]:		
SiMe ₃	0.15	0.15
CH ₂	1.50 (d, ⁴ J _{H/H} ≈3)	1.30
≡CH	1.85 (d, ⁴ J _{H/H} ≈3)	---

Die beiden Trimethylsilylgruppen in 142 erleichtern im Vergleich zum unsubstituierten Propin die Metallierung. Die Metallierung des Bis(trimethylsilyl)propins 142 mit n-Butyllithium führt nach Untersuchungen von S. Pflaum [98] unabhängig von der Stöchiometrie ausschließlich zum 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)allen 136.

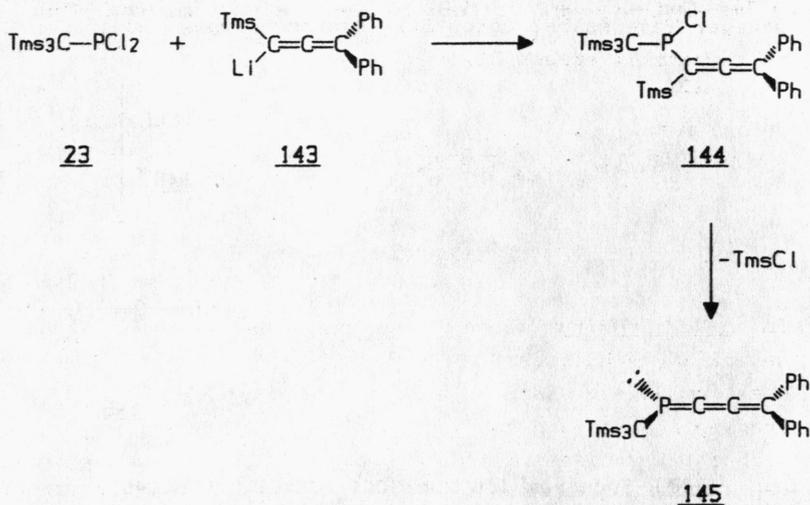
Die Umsetzung des 1,3-Dilithiumallens 136 (dargestellt durch Umsetzung von 142 mit zwei Moläquivalenten n-BuLi in THF bei Raumtemperatur) mit Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 bei -78°C lieferte nach dem Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) ein gelb-oranges Öl, das allerdings weder ¹H-NMR- noch massenspektros-

kopisch charakterisiert werden konnte und das sich innerhalb weniger Tage selbst unter Stickstoffschutzgas und in der Kälte zersetzt (Versuch 51).



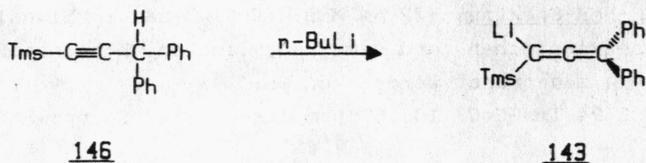
Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ können zwar drei Trimethylsilylsignale ungefähr im Verhältnis 3:1:1 beobachtet werden, im EI-Massenspektrum dagegen kann kein Molekülpeak mit $m/z=444$ und keine Fragmente, die auf das Phosphabutatrien 132 deuten könnten, beobachtet werden. Es treten nur Fragmente mit größeren Massen auf, die auf Polymerisationsprodukte schließen lassen.

Eine weitere Möglichkeit, Phosphabutatriene darzustellen, sollte nach unseren Überlegungen eine Umsetzung des Dichlorphosphans 23 mit 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenylallen 143 - analog der Reaktionssequenz von J. Sejka zum $\lambda^3\sigma^2$ -1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-1,2,3-trien [53] - darstellen. Es sollte sich auch hier wieder zuerst ein 1-Chlor-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-dien 144 bilden, aus dem dann durch Trimethylchlorsilanabspaltung das 4,4-Diphenyl-1-phosphabutatrien 145 entstehen sollte.



Zunächst mußte das 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenylallen 143 dargestellt werden.

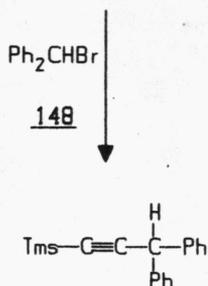
Nach Untersuchungen von J. Sejpka [53] stellt in diesem Fall ein substituiertes 1-Trimethylsilylacetylen 146 eine geeignete Vorstufe dar. Durch Umsetzung mit einem Moläquivalent n-BuLi sollte 146 zum 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenylallen 143 isomerisieren.



Die Darstellung des 1-Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropins 146 erfolgt über eine Umgrignardierungsreaktion von Trimethylsilylacetylen 147 mit Ethylmagnesiumbromid und anschließender Umsetzung mit Diphenylbrommethan 148 in Gegenwart katalytischer Mengen Cu(I)Cl. Nach wässriger Aufarbeitung und Destillation bei 86–88°C/10⁻² Torr erhält man 146 in 97% Ausb. als viskoses, farbloses Öl (Versuch 52).



147



146

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von 146 zeigt für die beiden Phenylgruppen ein Multiplet zwischen $\delta=7.42$ und 7.27 ppm; das Methylenproton erscheint als Singulett bei $\delta=5.12$ ppm, die Trimethylsilylgruppe ebenfalls als Singulett bei $\delta=0.52$ ppm.

Im IR-Spektrum ist die Acetylschwingung bei 2170 cm^{-1} , sowie die Absorption der Trimethylsilylgruppe bei 1250 und 850 cm^{-1} deutlich zu erkennen.

Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; CDCl_3) zeigt Signale, die den acetylenischen und dem benzyliischen Kohlenstoffatomen eindeutig zugeordnet werden können:

$\delta=88.94$ Tms-C \equiv C; 106.67 ppm Tms-C \equiv C; 44.04 ppm Ph $_2$ HC.

Das durch Metallierung mit n-BuLi in THF entstandene 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenylallen 143 wurde langsam bei -78°C zu einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 in THF getropft. Nach Abtrennen der Salze und mehrmaliger Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60)/Benzol (4:1) konnte ein gelbes Öl in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden (Versuch 53).

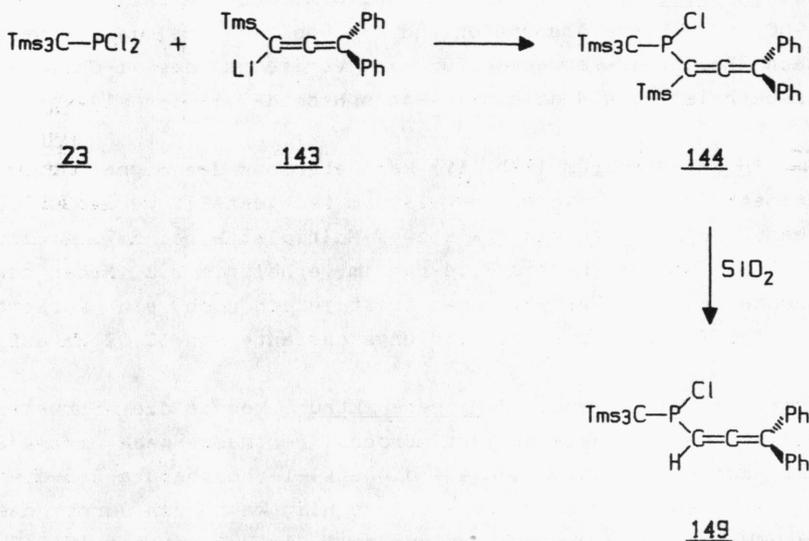
Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Allenbande bei 1950 und 1900 cm^{-1} . Diese Absorption und ein positiver Halogennachweis nach Beilstein sprechen für das Vorliegen des 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-dien 144.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 19) kann aber nur das Signal einer Trimethylsilylgruppe bei $\delta=0.29$ ppm festgestellt werden. Die Phenylgruppen erscheinen als zwei Multipletts bei $\delta=7.34$ bis 7.37 ppm und $\delta=7.51$ bis 7.54 ppm im Verhältnis 2:3. Neben den Resonanzen der Phenylgruppen tritt jedoch noch ein Dublett bei $\delta=6.75$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.02 Hz auf.

Erst mit Hilfe eines FD-Massenspektrums konnte die Struktur des gelben Produkts erklärt werden. Der Massenpeak $m/z=448$ läßt auf ein 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-dien 149 schließen. Dieser Strukturvorschlag kann auch durch das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ verifiziert werden. Das Dublett bei $\delta=6.75$ ppm muß demnach dem Methylenproton zugeordnet werden.

Auch das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.26 MHz; $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_6$) spricht mit einem Dublett bei $\delta=126.17$ ppm ($^2J_{\text{P}/\text{H}}=11.26$ Hz) für das Vorliegen von 149. Die Resonanz ist im Gegensatz zu anderen 1-Chlorphosphanen 114 ($\delta\approx 90-98$ ppm) etwas zu höherem Feld verschoben.

Unter den Bedingungen der chromatographischen Reinigung kam es offensichtlich zu einer Entsilylierung des 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-diens 144.



FD-Massenspektrum von 149:

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
[M] ⁺	488/90	6
[M - Cl] ⁺	453	1
[M - SiMe ₃] ⁺	415/41	1
[M - ClSiMe ₃] ⁺	380	19
[Tms ₂ C=C-CPh ₂]	336	11
[336-Me ₄ Si] ⁺	248	24
[Ph ₂ C=C-CH] ⁺	191	14
[Ph ₂ CH ₂]	168	24
[Ph ₂ CH] ⁺	167	28
[SiMe ₃] ⁺	73	100

Auf ein ¹³C-NMR-Spektrum mußte wegen der geringen Ausbeuten (< 2%!) verzichtet werden.

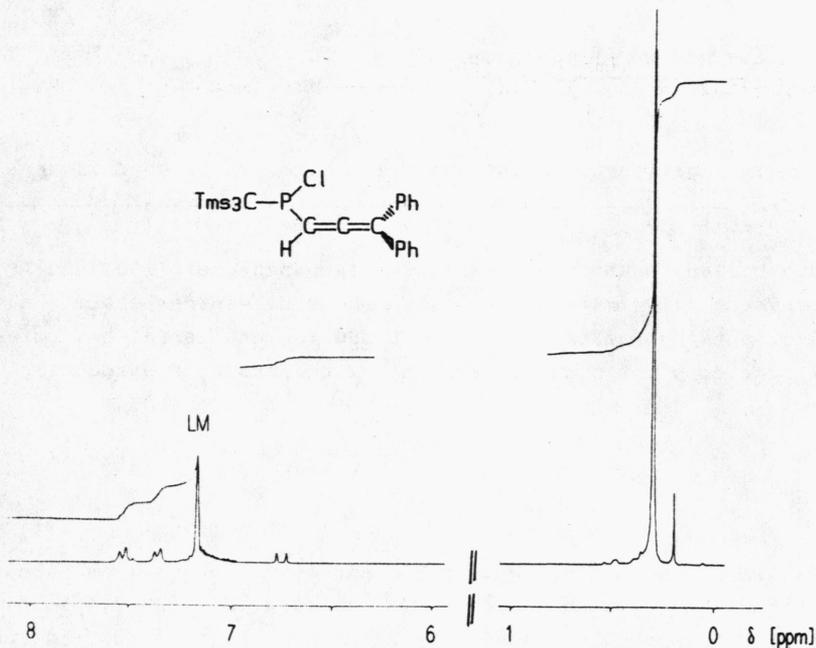
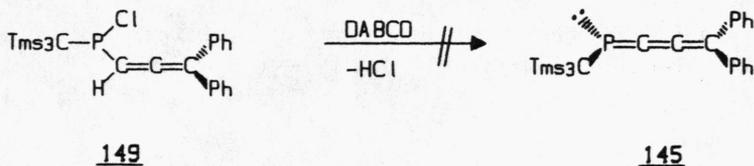


Abb. 19: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; C_6D_6) von 149

- $\delta=0.29$ ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=0.80$ Hz; 27H) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$
- 6.75 ppm (d, $^2J_{\text{P}/\text{H}}=12.02$ Hz; 1H) H-C=
- 7.34 bis 7.37 ppm (m; 4H) o-Phenylprotonen
- 7.51 bis 7.54 ppm (m; 6H) m,p-Phenylprotonen

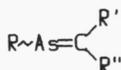
Durch Umsetzung des 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-phosphabut-2,3-diens 149 mit DABCO in Ether sollte eine HCl-Eliminierung zum Phosphabutatrien 145 möglich sein. Nach chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2/PE (40/60) erhielten wir jedoch immer das Edukt 149 nahezu quantitativ zurück (Versuch 54).



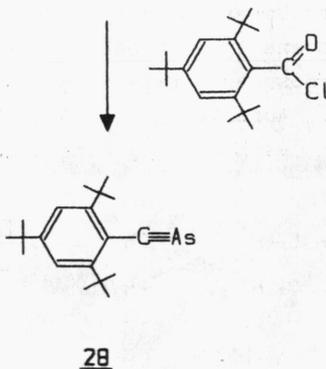
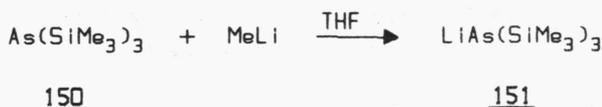
VII. Synthese von Alkynylarsanen

VII.1. Literaturübersicht und allgemeine Syntheseprinzipien

Die bislang bekannten λ^3 -Arsinine (Arsabenzole) [108] und Arsaalkene [109] mit AsC-Doppelbindung sind weniger stabil als die entsprechenden Phosphorverbindungen und zerfallen unter Abscheidung von braunen, arsenhaltigen Zersetzungsprodukten.



Die Synthese des ersten und bislang einzigen stabilen Arsaethins 28 - in Analogie zur Darstellung des 2-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)phosphaethins 27 nach J. Sejпка [42] - durch Umsetzung des Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenids 151 mit 2,4,6-Tri-tert.butylbenzoylchlorid 152 zeigt deutlich, daß zwischen phosphor- und arsenorganischen Verbindungen Analogien bestehen.

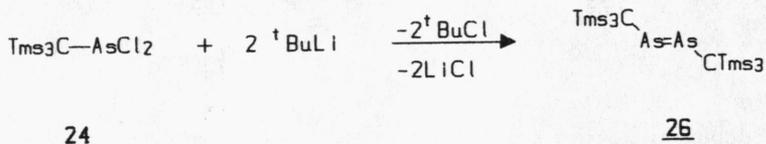


Parallel zur Darstellung phosphororganischer Verbindungen stellten wir uns die Frage, ob sich auch entsprechende Arsenverbindungen, wie z.B. Alkynylarsane, Arsaalkene, Arsabutatriene, etc., synthetisieren lassen.

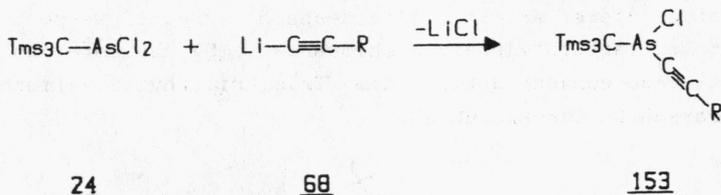
Zunächst stellte sich die Aufgabe, geeignete Vorstufen für die Darstellung der Arsenverbindungen zu finden, wobei sterisch anspruchsvolle Reste am Arsen eine stabilisierende Wirkung ausüben sollten.

Als geeigneter Substituent schien uns deshalb auch hier der Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest, der schon von J. Escudie zur Darstellung des Bis(tris(trimethylsilyl)methyl)diarsens 26 erfolgreich eingesetzt wurde.

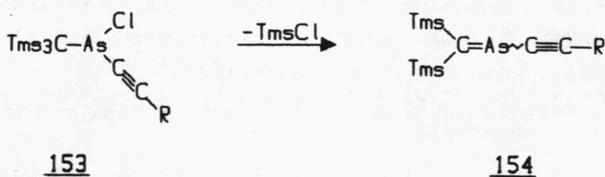
Die Darstellung von 26 erfolgte durch Umsetzung des Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsans 24 mit zwei Moläquivalenten tert. Butyllithium [110].



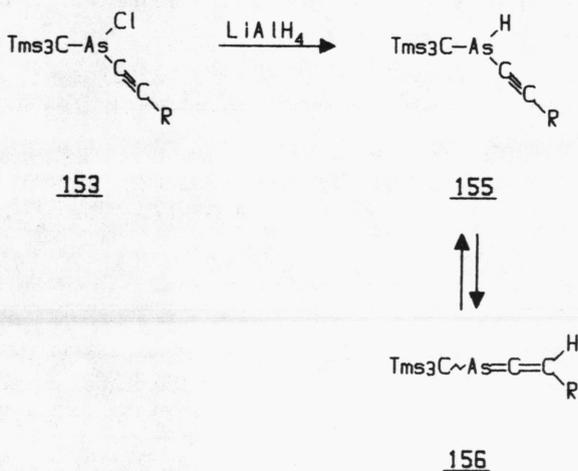
Wir stellten uns zunächst die Frage nach der Existenz von Alkynyl-1-chlorarsanen 153. Diese Systeme sollten sich - analog den Alkynyl-1-chlorphosphanen 114 - durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 mit Lithiumacetylen 68 darstellen lassen.



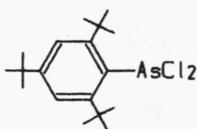
Aus den Alkynyl-1-chlorarsanen 153 sollten prinzipiell durch Abspaltung von Trimethylchlorsilan die Bildung von Arsaalkenen 154 möglich sein.



Desweiteren sollte untersucht werden, ob die Reduktion der Alkynyl-1-chlorarsane 153 mit Lithiumaluminiumhydrid zu Alkynyl-1-H-arsanen 155 führt, die durch Einwirkung von Basen in einer Propargylumlagerung in die tautomeren Arsaallene 156 umgelagert werden könnten.



Einen weiteren sterisch anspruchsvollen Substituenten könnte auch hier der 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb versucht werden, das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan 157 darzustellen und damit Umsetzungen analog dem Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 durchzuführen.



157

VII.2. Untersuchungen zur Darstellung von Alkynyl-1-chlorarsanen durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan mit Lithiumacetyliden

Das Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 soll sich nach einer Vorschrift von J. Escudie [110] - in Anlehnung an die Synthese des Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphans 23 nach K. Issleib [85] - darstellen lassen.

Tris(trimethylsilyl)methan 113 wird zunächst mit Methyllithium in THF zu 158 metalliert; die anschließende Umsetzung von 158 mit Arsenrichlorid in THF liefert ein orange-braunes, öliges Rohprodukt, das - entsprechend der Literaturvorschrift - nach Umkristallisation aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 189°C (Zers.) ergibt (Versuch 55).

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produkts liegt deutlich tiefer als der in der Literatur [110] angegebene Wert von 213°C.

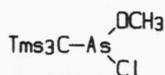
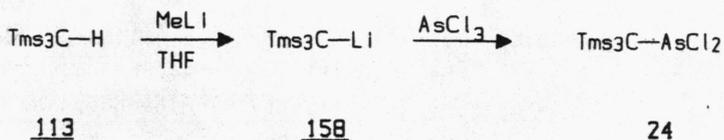
Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 20) erscheint neben dem erwarteten Signal der Trimethylsilylgruppen bei $\delta=0.38$ ppm ein weiteres Singulett bei $\delta=3.73$ ppm im Verhältnis 9:1. Die Lage dieses Signals spricht für das Vorhandensein einer Methoxygruppe.

Die spektroskopischen Daten sprechen, zusammen mit einer korrekten Elementaranalyse und einem positiven Halogennachweis nach Beilstein, für die Bildung des Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsans 159.

Wie kann die Bildung des Methoxychlorarsans 159 erklärt werden?

Offensichtlich hat sich zunächst das Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 gebildet, das unter den Bedingungen der Umkristallisation in Methanol aber partiell solvolysiert wird.

Auch durch mehrstündiges Refluxieren in Methanol konnte keine vollständige Solvolyse erreicht werden; in allen Fällen wurde nur 159 isoliert.



159

Das 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 20) des Rohprodukts einer weiteren Umsetzung des Lithio-tris(trimethylsilyl)methans 158 mit Arsen-trichlorid zeigt nur ein Singulett bei $\delta=0.31$ ppm und beweist somit, daß sich tatsächlich zuerst das Dichlorarsan 24 bildet, das dann bei der Umkristallisation zum Methoxychlorarsan 159 weiterreagiert.

Das orange-braune, ölige Rohprodukt von 24 läßt sich durch Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril reinigen, man erhält farblose Kristalle, Schmp. 209-211°C (Versuch 56).

Die spektroskopischen Daten des so erhaltenen Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsans 24 stimmen mit den Literaturdaten [110] gut überein (Tab. 14).

Tab. 14: spektroskopische und physikalische Daten von 24 im Vergleich mit Literaturdaten von J.Escudie [110]

	<u>24</u>	Lit.-daten
Schmp. [°C]	209-211	213
¹ H-NMR [ppm]	0.31 (s)	0.30 (s)

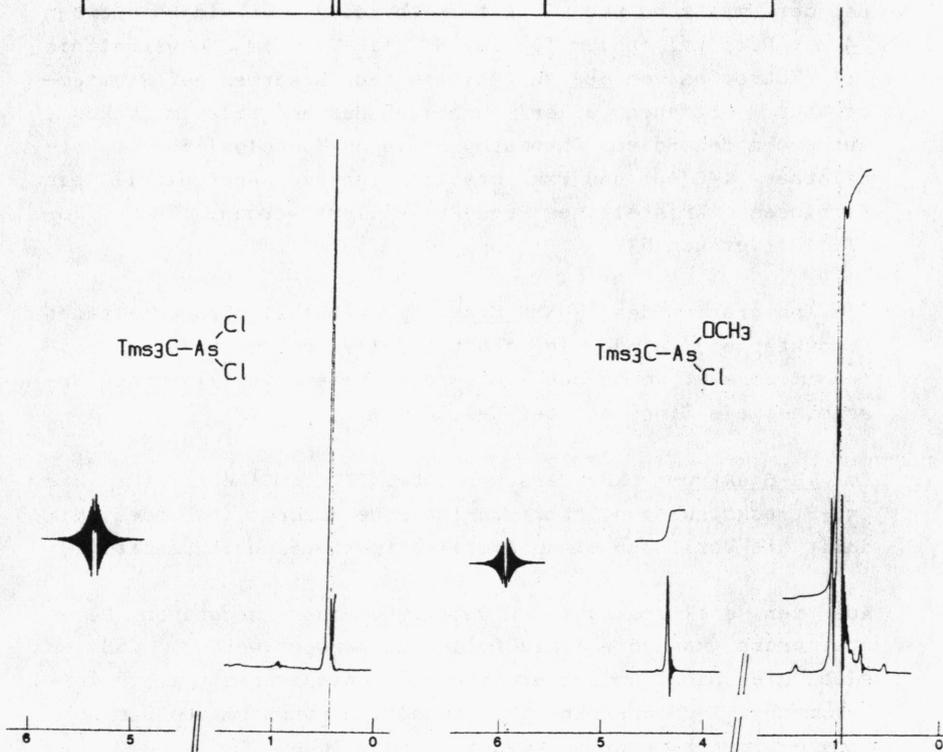


Abb. 20: ¹H-NMR-Spektren (60 MHz; CCl₄/CH₂Cl₂) von 159 und 24

	<u>159</u>	<u>24</u>
Tms ₃ C	0.38 ppm (s)	0.31 ppm (s)
OCH ₃	3.73 ppm (s)	---

Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 mit Lithiumacetyliden

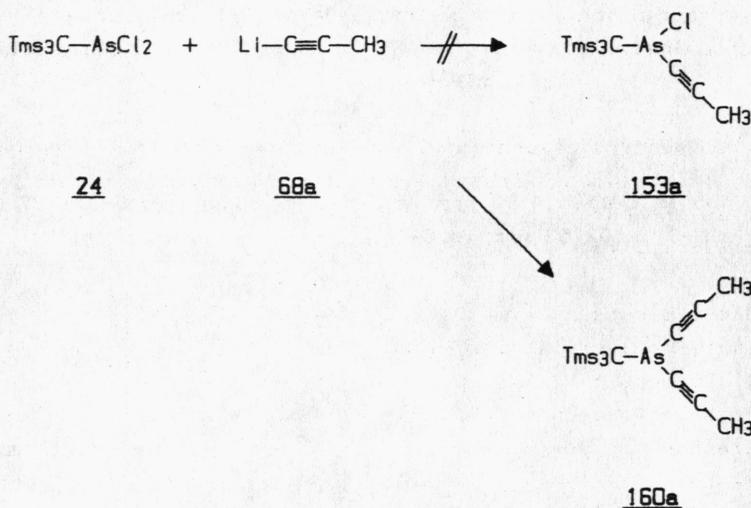
Im folgenden versuchten wir Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 mit Lithiumacetyliden zu Alkynyl-1-chlorarsanen 155 (analog den Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23).

Bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 mit Propinylolithium 68a in THF bei -78°C im Molverhältnis 1:1 (Zutropfen von 68a zu 24) kann nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennen der Salze, Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) und Umkristallisation aus Acetonitril ein farbloses, kristallines Produkt isoliert werden, Schmp. $70-71.5^{\circ}\text{C}$ (Versuch 57).

Die Integration des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ (Abb. 21) des erhaltenen Produkts zeigt eindeutig, daß bei $\delta=1.92$ ppm zwei Methylgruppen im Molekül vorhanden sind, die Trimethylsilylgruppen erscheinen als Singulett bei $\delta=0.20$ ppm.

Im IR-Spektrum (KBr) erscheint bei 2170 cm^{-1} eine für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung charakteristische Absorptionsbande, die damit das Vorliegen einer Acetylenstruktureinheit bestätigt.

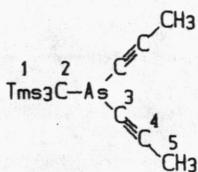
Aus den spektroskopischen Daten und einer negativen Beilsteinprobe kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß es sich hier nicht um das erwartete Propinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorarsan 153a handelt, sondern um das Bis(propinyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160a.



Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt mit dem Molekülpeak $m/z=384$ ebenfalls das Vorliegen des Bis(methylethynyl)-arsans 160a.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	384	13
$[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^+$	369	19
$[\text{M}-\text{TmsC}=\text{CCH}_3]^+$	272	2
$[272-\cdot\text{CH}_3]^+$	257	18
$[272-\cdot\text{C}_3\text{H}_3]^+$	233	2
$[272-\text{SiMe}_4]^+$	184	8
$[233-\cdot\text{CH}_3]^+$	218	6
$[\text{Me}_2\text{SiC}=\text{CCH}_3]^+$	97	70
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3) erscheinen die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoffatome im Bereich der Werte für das Propinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphans 114a.



3.83 ppm (s, C-1); 4.90 ppm (s, C-5); 7.88 ppm (s, C-2); 77.61 ppm (s, C-3); 102.52 ppm (s, C-4).

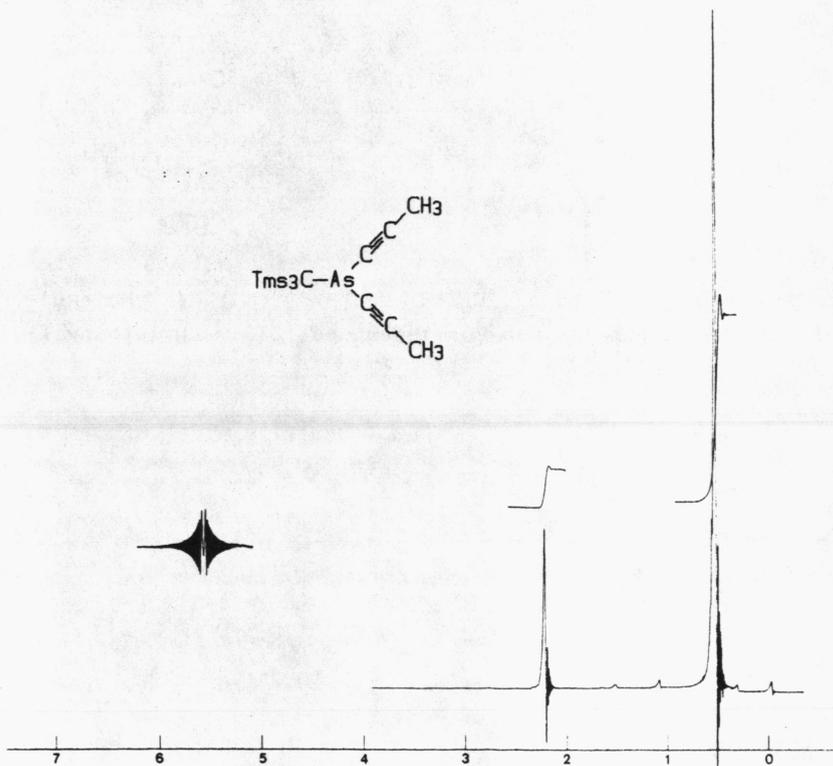


Abb. 21: ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz; CCl₄/CH₂Cl₂) von 160a

δ=0.20 ppm (s, 27H; C(SiMe₃)₃)
1.92 ppm (s, 6H; CH₃)

Ein weiterer Versuch zur Synthese eines Alkinyl-1-chlorarsans 153 sollte die Umsetzung des Dichlorarsans 24 mit 1-Lithiumphenylacetylid 68b darstellen.

Für diese Umsetzung wurde das 1-Lithiumphenylacetylid 68b bei -78°C zu einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit PE/Benzol (4:1) erhält man nach Umkristallisation aus Acetonitril farblose Kristalle, Schmp. $79-81^{\circ}\text{C}$ (Versuch 58).

Die Integration des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) und ein negativer Halogennachweis sprechen wiederum für die Bildung eines Bis(phenylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsans 160b.

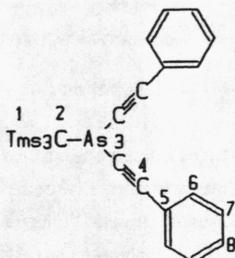
Die Trimethylsilylgruppen erscheinen bei $\delta=0.45$ ppm als Singulett, die Phenylgruppen zwischen $\delta=7.19$ und 7.58 ppm als Multipllett.

Im IR-Spektrum (KBr) sind nur die charakteristischen Absorptionen für die $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung bei 2160 cm^{-1} , die aromatische $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung bei 1600 cm^{-1} und die Trimethylsilylgruppen bei 1270 , 1260 und 860 cm^{-1} zu beobachten.

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt auch hier mit dem Molekülpeak $m/z=508$ und dem Fragmentierungsmuster die Bildung des Bis(alkinyl)arsans 160b.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	508	9
$[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^+$	493	6
$[\text{M}-\cdot\text{C}\equiv\text{CPh}]^+$	407	9
$[334-\cdot\text{CH}_3]^+$	319	12
$[407-\cdot\text{C}\equiv\text{CPh}]^+$	306	18
$[306-\cdot\text{SiMe}_3]$	233	13
$[233-\cdot\text{CH}_3]^+$	218	76
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3) ist eine vollständige Zuordnung der Kohlenstoffatome möglich.



3.67 ppm (s, C-1); 9.01 ppm (s, C-2); 88.28 ppm (s, C-3); 105.07 ppm (s, C-4); 123.27 ppm (s, C-5); 128.27 ppm (s, C-7); 128.53 ppm (s, C-8); 131.52 ppm (s, C-6).

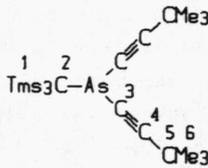
Weitere Umsetzungen des Dichlorarsans 24 mit Lithiumacetyli- den 68 führten wir aufgrund der bisherigen Ergebnisse - es entstand immer das Bis(alkynyl)arsan 160 - im Molverhältnis 1:2 durch.

Bei der Umsetzung des Dichlorarsans 24 mit Lithium-tert. butylacetylid 68c in THF bei -78°C kann nach Abtrennen der Lithiumsalze und Destillation im rotierenden Kugelrohr (Luftbadtemperatur $80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) ein farbloses Öl isoliert werden. Eine Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) als weiteren Reinigungsschritt liefert ein farbloses, kristallines Produkt, Schmp. $52.5-54^\circ\text{C}$, das mit Hilfe der spektroskopischen Daten eindeutig als das Bis(tert. butylethynyl)- tris(trimethylsilyl)methylarsan 160c identifiziert werden konnte, 55% Ausb. (Versuch 59).

Spektroskopische Daten von 160c:

^1H -NMR-Spektrum (60 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$):
 $\delta = 0.28$ ppm (s, 27H) $\text{CSi}(\text{Me}_3)_3$
 1.22 ppm (s, 18H) CMe_3

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6):



4.02 ppm (s, C-1); 8.21 ppm (s, C-2); 28.64 ppm (s, C-5); 30.53 ppm (s, C-6); 77.56 ppm (s, C-3); 113.98 ppm (s, C-4).

IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 2960, 2900, 2870 (s)

$\nu(\text{C=C})$: 2170, 2140 (m)

$\nu(\text{SiMe}_3)$: 1240, 840 (vs)

Massenspektrum (70 EV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	468	64	
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	453	57	$m^* (468 \rightarrow 453) = 438.81$
$[\text{453-SiMe}_4]^+$	365	6	
$[\text{M-TmsC=CCMe}_3]^+$	314	6	
$[\text{365}-\text{HSiMe}_2]^+$	306	6	
$[\text{314}-\text{CH}_3]^+$	299	25	
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CAs}]^+$	218	46	
$[\text{Me}_3\text{SiC=CCMe}_2]^+$	139	64	
$[\text{139}-\text{CMe}_2]^+$	97	32	
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100	
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	7	

In einem weiteren Versuch setzten wir das Dichlorarsan 24 mit 2 Moläquivalenten Lithium-trimethylsilylacetylid 68d in Ether bei -78°C um. Der, nach Abtrennen der Salze erhaltene, bräunlich ölige Rückstand wurde an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Petrolether (40/60) chromatographiert. Man erhält ein farbloses Öl, das erst in der Kälte langsam kristallisiert, Schmp. $40-41.5^{\circ}\text{C}$ (Versuch 60).

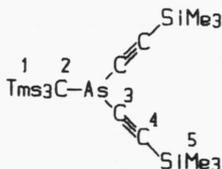
Bei diesem farblosen, kristallinen Produkt handelt es sich laut den spektroskopischen Daten um das erwartete Bis(trimethylsilylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160d, 54% Ausb.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; C_6D_6) weist nur zwei Signale im Bereich der Trimethylsilylgruppen auf, die aber aufgrund ihrer Integrale eindeutig zugeordnet werden können.

$\delta=0.10$ ppm (s, 9H; CSiMe_3)

0.45 ppm (s, 27H; $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Die chemischen Verschiebungen des C-3-Kohlenstoffatoms ($\delta=114.44$ ppm) im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; C_6D_6) ist, wie schon beim Trimethylsilylethynyl-1-chlorphosphan 114d beobachtet, im Gegensatz zu 160a ($\delta=77.61$ ppm), 160b ($\delta=88.28$ ppm) und 160c ($\delta=77.56$ ppm) zu tieferem Feld verschoben, während das C-4-Kohlenstoffatom ($\delta=106.51$ ppm) im selben Bereich wie die bisher bekannten Bis(alkynyl)arsane 160a-c erscheint.



0.37 ppm (s, C-5); 3.94 ppm (s, C-1); 9.82 ppm (s, C-2); 106.51 ppm (s, C-4); 114.44 ppm (s, C-3).

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
[M] ⁺	500	20	
[M-CH ₃] ⁺	485	65	m* (500→485) = 470.45
[485-SiMe ₄] ⁺	397	7	
[M-TmsC=CSiMe ₃] ⁺	330	12	
[330-CH ₃] ⁺	315	38	
[315-SiMe ₃] ⁺	242	24	
[(Me ₃ Si) ₂ CAs] ⁺	218	28	
[Me ₃ SiC=CSiMe ₂] ⁺	155	57	
[SiMe ₃] ⁺	73	100	

IR-Spektrum (KBr [cm⁻¹]).

ν (C-H): 2950, 2900 (s)

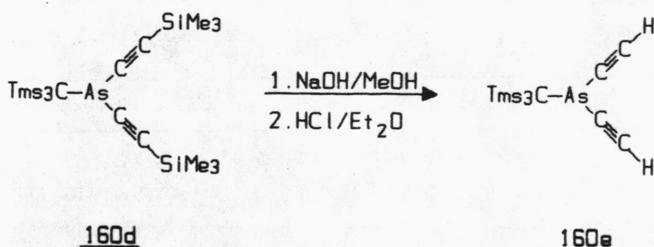
ν (C=C): 2090 (m)

ν (SiMe₃): 1240, 830 (vs)

Die Entsilylierung des Bis(trimethylsilylethinyl)arsans 160d sollte zum Bis(ethinyl)tris(trimethylsilyl)methylarsan 160e, den Grundkörper der Bis(alkinyl)arsane, führen.

Die Entsilylierung gelingt analog dem Trimethylsilylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114d durch Umsetzung von 160d mit Natronlauge in Methanol und Ether als Co-solvens. Nach Ansäuern mit Salzsäure, Abtrennen und Trocknen der organischen Phase erhält man ein gelbliches Öl, das nach Destillation im rotierenden Kugelrohr (Luftbadtemperatur 100°C/10⁻² Torr) ein farbloses Öl liefert (Versuch 61).

Das IR-Spektrum (Film) bestätigt durch das Auftreten einer acetylenischen C-H-Schwingung bei 3310 cm⁻¹ und der C=C-Streckschwingung bei 2090 cm⁻¹ die Bildung des Bis(ethinyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsans 160e. Die Absorptionen der Trimethylsilylgruppen erscheinen bei 1270, 1260 und 850 cm⁻¹.



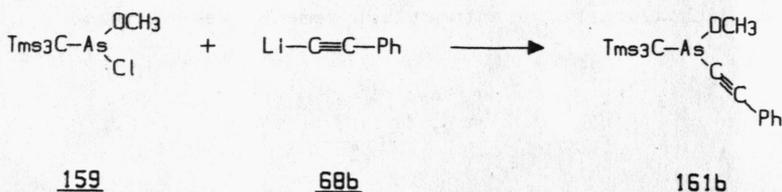
Auch im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; CDCl_3) kann 160e eindeutig identifiziert werden. Es erscheint nur noch ein Signal bei $\delta=0.28$ ppm im Bereich der Trimethylsilylgruppen; eine weitere Resonanz erscheint bei $\delta=2.57$ ppm als Singulett, das aufgrund des Integrationsverhältnisses von 2:27 den beiden acetylenischen Protonen zugeordnet werden muß.

Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 135 mit Lithiumacetylid 68

Im weiteren Verlauf versuchten wir Alkynyl-1-methoxyarsane 161 durch Umsetzung von Methoxychlorarsan 159 mit metallierten Acetylenen 68 darzustellen.

Zur Lösung von Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159 in THF tropft man bei -78°C die Lösung von 1-Lithiumphenylacetylid 68b in THF und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach üblicher Aufarbeitung (Abtrennen der Salze) erhält man ein gelblich kristallines Rohprodukt, das aus Acetonitril umkristallisiert farblose Nadeln liefert, Schmp. $58-60^\circ\text{C}$ (Versuch 62).

Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich tatsächlich um das erwartete Phenylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161b handelt, 67% Ausb.



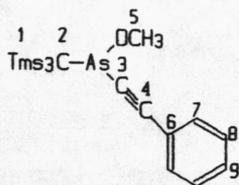
Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 22) zeigt drei Signale im Verhältnis 5:3:27: ein Multiplett zwischen $\delta=7.17$ und 7.58 ppm für die Phenylgruppe, ein Singulett bei $\delta=3.58$ ppm für die Methoxygruppe und ein Signal bei $\delta=0.37$ ppm für die Trimethylsilylgruppen.

Auch das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt mit dem Molekülpeak $m/z=438$ und dem vorliegenden Fragmentierungsmuster das Vorliegen von 161b.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	438	8	
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	423	86	$m^* (438 \rightarrow 423) = 408.51$
$[\text{M}-\text{Me}_2\text{SiOCH}_3]^+$	334	4	
$[334-\text{CH}_3]^+$	319	16	
$[423-\text{TmsC}\equiv\text{CPh}]^+$	249	26	
$[334-\text{C}\equiv\text{CPh}]^+$	233	9	
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]^+$	159	57	
$[\text{Me}_2\text{SiOCH}_3]^+$	89	47	
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100	
$[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$	59	18	

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; CDCl_3 ; $\delta[\text{ppm}]$) sind die acetylenischen Kohlenstoffatome C-3 und C-4 ($\delta=94.52$ ppm und $\delta=110.16$ ppm) im Gegensatz zu C-3 und C-4 des Bis(phenylethynyl)arsans 160b ($\delta=8.28$ ppm und $\delta=105.07$ ppm) zu tieferem Feld verschoben; auch das C-2-Kohlenstoffatom ($\delta=18.08$ ppm) zeigt im Gegensatz zu C-2 von 160b ($\delta=9.01$ ppm) eine Tiefelfverschiebung, wofür sicherlich elektronische Einflüsse

der Methoxygruppe verantwortlich gemacht werden müssen.



3.95 (s, C-1); 18.08 (s, C-2); 94.52 (s, C-3); 110.16 (s, C-4);
54.92 (s, C-5); 123.09 (s, C-6); 128.35 (s, C-8); 128.66 (s, C-9)
131.41 (s, C-7).

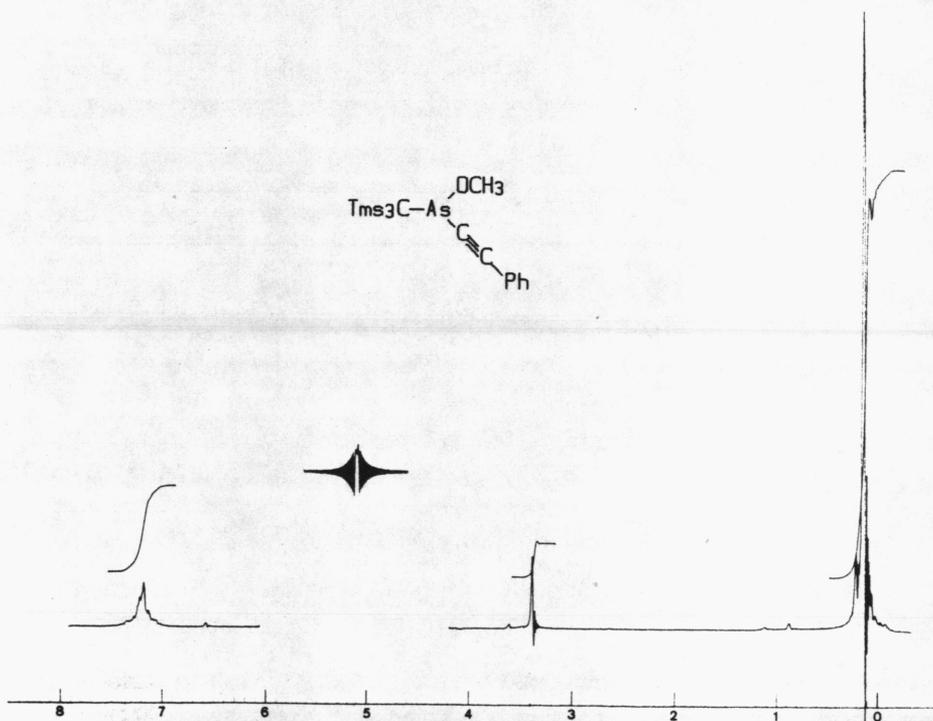


Abb. 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von 161b

$\delta=0.37$ ppm (s, 27H, C(SiMe₃)₃)

3.58 ppm (s, 3H, OCH₃)

7.17-7.58 (m, 5H, Phenyl)

IR-Spektrum (KBr [cm⁻¹]):

- ν (=C-H): 3080,3050,3030 (m)
 ν (C-H): 2960,2900,2810 (s)
 ν (C=C): 2150 (m)
 ν (C=C): 1600 (m)
 ν (SiMe₃): 1260,850 (vs)

Auch die Umsetzung von Methoxychlorarsan 159 mit metalliertem tert. Butylacetylen 68c in THF bei -78°C liefert nach Abtrennen der Salze und Destillation im Ölpumpenvakuum (10⁻² Torr) bei 95-99°C ein farbloses Öl, das aufgrund der spektroskopischen Daten eindeutig als tert. Butylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161c identifiziert werden konnte, 88% Ausb. (Versuch 63).

Spektroskopische Daten von 161c:

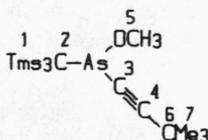
¹H-NMR (250 MHz; C₆D₆):

- δ =0.41 ppm (s, 27H, C(SiMe₃)₃)
1.16 ppm (s, 9H, CMe₃)
3.45 ppm (s, 3H, OCH₃)

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
[M] ⁺	418	7	
[M-CH ₃] ⁺	403	81	m* (418→403)=388.54
[403-- ⁺ Me ₂ SiOCH ₃] ⁺	314	5	
[314--CH ₃] ⁺	299	17	
[Me ₂ SiC=CCMe ₃] ⁺	139	80	
[Me ₂ SiOCH ₃] ⁺	89	68	
[SiMe ₃] ⁺	73	100	
[Me ₂ SiH] ⁺	59	33	

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]):



4.25 (s,C-1); 17.91 (s,C-2); 83.05 (s,C-3); 120.59 (s,C-4);
54.49 (s,C-5); 30.14 (s,C-6); 30.56 (s,C-7).

IR (Film [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 2970, 2900, 2870 (s)

$\nu(\text{C=C})$: 2200, 2160 (m)

$\nu(\text{SiMe}_3)$: 1255, 855, 835 (vs)

Weiterhin versuchten wir das Trimethylsilylethynyl-1-methoxyarsan 161d zu synthetisieren, das sich zum Ethynyl-1-methoxyarsan 161e entsilylieren lassen sollte.

Hierfür wird zu einer Lösung von Methoxychlorarsan 159 in Ether in der Kälte bei -78°C die Lösung von Lithium-trimethylsilylacetylid 68d getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze erhält man ein gelbliches Öl, das im rotierenden Kugelrohr (Luftbadtemperatur 120 – $125^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) destilliert werden kann. Man erhält ein farbloses Öl, das sich bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur selbst unter Stickstoffschutzgas langsam zersetzt und eine rosa Farbe erhält (Versuch 64).

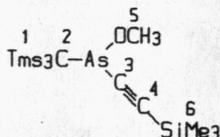
Das ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) (Abb. 23a) spricht eindeutig für das Trimethylsilylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 137d (89% Ausb.).

δ = 0.17 ppm (s, 9H; SiMe_3)

0.41 ppm (s, 27H; $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

3.45 ppm (s, 3H; OCH_3)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6) erscheint das C-3-Kohlenstoffatom ($\delta=113.02$ ppm) - wie schon beim Bis(trimethylsilylethynyl)arsan 160d (C-3: $\delta=114.44$ ppm) beobachtet - wegen der elektronischen Effekte der Trimethylsilylgruppe stark zu tiefem Feld verschoben.



0.37 ppm (s, C-6); 4.25 ppm (s, C-1); 18.58 ppm (s, C-2); 54.82 ppm (s, C-5); 113.02 ppm (s, C-3); 119.06 ppm (s, C-4).

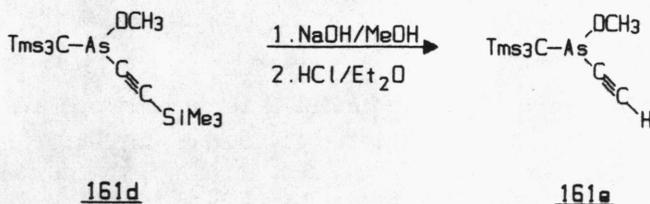
Auch das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) bestätigt mit dem Molekülpeak $m/z=434$ und dem Fragmentierungsmuster die Struktur von 161d.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]	
$[\text{M}]^+$	434	5	
$[\text{M}-\cdot\text{CH}_3]^+$	419	70	$m^* (434 \rightarrow 419) = 404.52$
$[419-\cdot\text{Me}_2\text{SiOCH}_3]^+$	330	6	
$[330-\cdot\text{CH}_3]^+$	315	20	
$[\text{Me}_2\text{SiC}=\text{CSiMe}_3]^+$	155	58	
$[\text{Me}_2\text{SiOCH}_3]^+$	89	42	
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100	
$[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$	59	20	

IR-Spektrum (Film $[\text{cm}^{-1}]$):

$\nu(\text{C-H})$: 2960, 2900, 2810 (s)
 $\nu(\text{C}=\text{C})$: 2100 (m)
 $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1250, 830 (vs)

Die Entsilylierung zum Ethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161e gelingt durch Umsetzung des Trimethylsilylethinyl-1-methoxyarsans 161d mit Natronlauge in Methanol. Die übliche Aufarbeitung liefert einen gelben, kristallinen Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert werden kann. Man erhält 161e in Form farbloser Kristalle, Schmp. 102°C (Zers.), 77% Ausb. (Versuch 65).



Spektroskopische Daten von 161e:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3):

$\delta=0.30$ ppm (s, 27H; C(SiMe)₃)

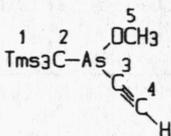
3.11 ppm (s, 1H; =CH)

3.55 ppm (s, 3H; OCH₃)

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel. Int. [%]	
[M] ⁺	362	6	
[M - CH ₃] ⁺	347	79	m* (362→347) = 332.62
[347 - HC=CSiMe ₃] ⁺	249	11	
[347 - Me ₃ SiOCH ₃] ⁺	243	31	
[249 - Me ₃ SiOCH ₃] ⁺	145	35	
[Me ₂ SiOCH ₃] ⁺	89	43	
[SiMe ₃] ⁺	73	100	
[Me ₂ SiH] ⁺	59	19	

^{13}C -NMR (22.64 MHz; CDCl_3):



3.90 ppm (s, C-1); 18.24 ppm (s, C-2); 54.92 ppm (s, C-5);
89.88 ppm (s, C-3); 98.59 ppm (s, C-4).

IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]):

$\nu(\text{C-H})$: 3300 (m)
 $\nu(\text{C-H})$: 2980, 2910, 2840 (s)
 $\nu(\text{C=C})$: 2040 (m)
 $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1270, 1260, 860, 840 (vs)

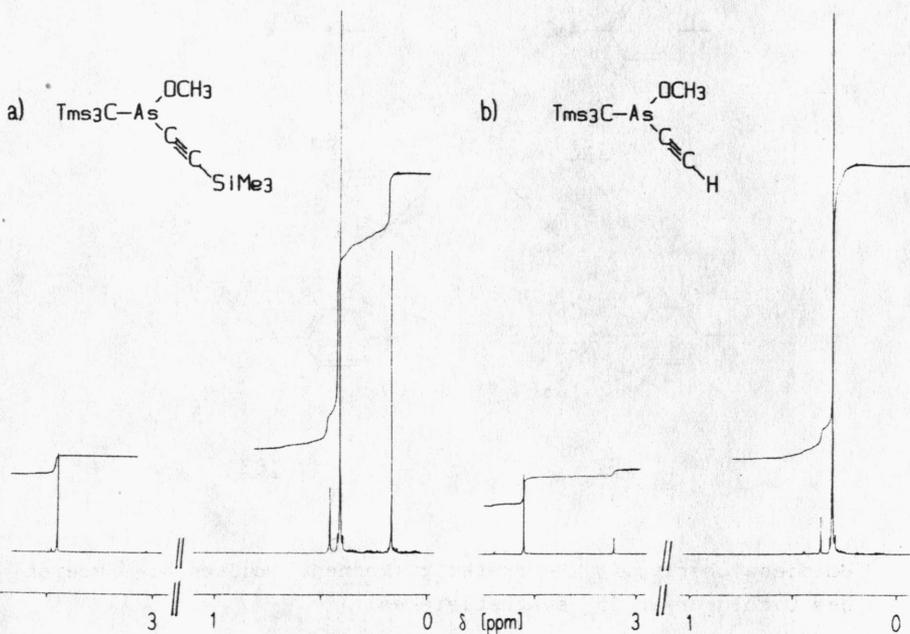
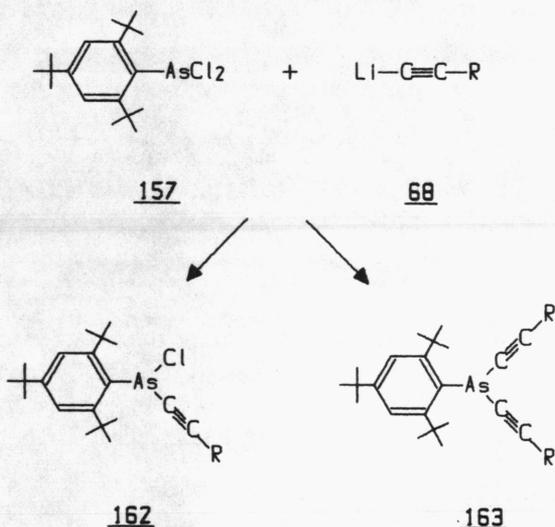


Abb. 23a: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz; C_6D_6) von 137d und

b: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz; CDCl_3) von 137e

VII.3. Untersuchungen zur Darstellung von Alkynylarsanen durch
 Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan
 mit Lithiumacetyleniden

Als weiterer sterisch stark abschirmender Substituent bot sich auch hier der 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest an. Es war interessant zu untersuchen, ob Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan 157 mit Lithiumacetyleniden 68 zu den Alkynylarsanen 162 oder zu den Bis(alkynyl)arsanen 163 führen, da der 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-Rest, im Vergleich zum Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest, sterisch noch anspruchsvoller ist.

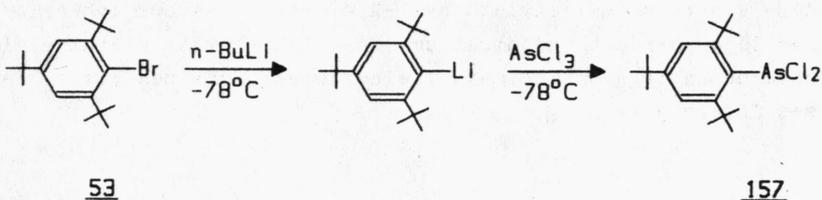


Um diese Überlegung überprüfen zu können, mußten wir zuerst das Dichlorarsan 157 synthetisieren.

Nach einer persönlichen Mitteilung von L. Weber [111] konnte 157 analog dem 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 dargestellt werden.

Ausgehend von 1-Brom-2,4,6-tri-tert.butylbenzol 53 erhält man durch Metallierung mit n-BuLi in THF bei -78°C und anschließender Umsetzung mit Arsen trichlorid eine grüne Reaktionsmischung, die sich bei Temperaturen oberhalb -30°C braun verfärbt. Es kommt anscheinend zu einer Zersetzung des Dichlorarsans 157. Aus diesem Grund müssen alle Reinigungsschritte bei -30°C durchgeführt werden. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile, Aufnehmen in n-Pentan und Abtrennen der Salze wird das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Es können farblose Nadeln isoliert werden, 23% Ausb. (Versuch 66).

Eine Schmelzpunktbestimmung gelang wegen der Instabilität von 157 nicht.



Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz) und ein positiver Halogennachweis nach Beilstein bestätigen die Bildung des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsans 157.

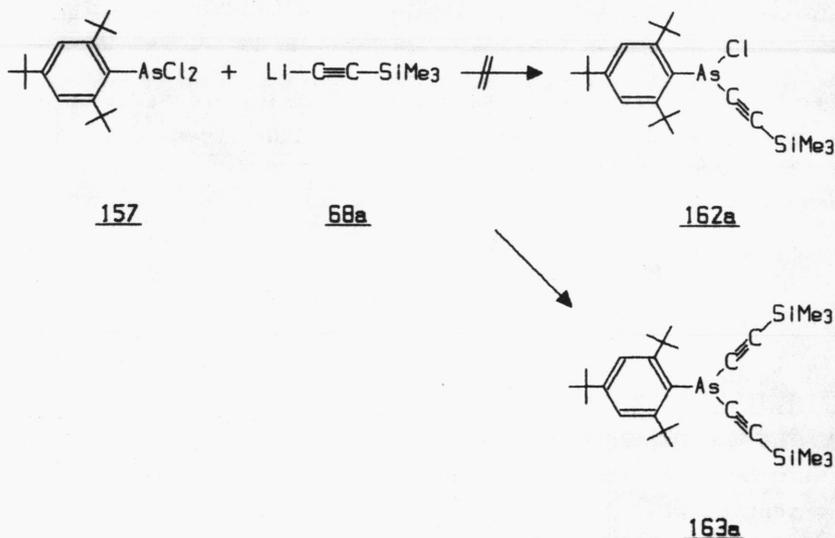
Tab. 15: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CCl_4/TMS) von 157 und zum Vergleich die Literaturwerte (200 MHz; C_6D_6)

	<u>157</u>	Lit.-werte [111]
p-tert. Butyl	1.2 ppm (s, 9H)	1.15 ppm (s, 9H)
o-tert. Butyl	1.5 ppm (s, 18H)	1.51 ppm (s, 18H)
m-Aryl	7.3 ppm (s, 2H)	7.44 ppm (s, 2H)

Zunächst versuchten wir das Dichlorarsan 157 mit Lithiumtrimethylsilylacetylid 68d im Molverhältnis 1:1 umzusetzen. Dazu tropften wir zu einer Lösung von 138 in Ether bei -78°C das metallierte Trimethylsilylacetylen und erwärmten langsam auf Raumtemperatur. Nach Abfritten der Salze erhält man ein farbloses, kristallines Produkt, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52, also Zeretzungsprodukt, verunreinigt ist.

52 läßt sich durch Sublimation im rotierenden Kugelrohr (Luftbadtemperatur $70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr) abtrennen. Der kristalline Rückstand kann aus Methanol umkristallisiert werden, farblose Nadeln, Schmp. $90-91^{\circ}\text{C}$ (Versuch 67).

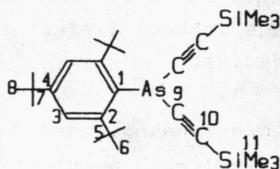
Die Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigt, daß es sich um das Bis(trimethylsilylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylarsan 163a handelt und nicht um das Trimethylsilylethynyl-1-chlorarsan 162a. Eine negative Beilsteinprobe bestätigt dieses Ergebnis.



Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) sind vier Signale im Verhältnis 2:18:9:18 zu beobachten.

- $\delta=0.33$ ppm (s, 18H; SiMe_3)
- 1.43 ppm (s, 9H; p-tert. Butyl)
- 1.75 ppm (s, 18H; o-tert. Butyl)
- 7.45 ppm (s, 2H; m-Aryl)

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; CDCl_3 ; $\delta[\text{ppm}]$) erscheinen die acetylenischen Kohlenstoffatome (C-9 und C-10) im selben Bereich wie C-9 und C-10 des Bis(trimethylsilylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54a (104.21 und 116.62 ppm).



0.27 (s, C-11); 31.32 (s, C-8); 34.22 (s, C-6); 34.75 (s, C-7);
 39.93 (s, C-5); 106.86 (s, C-9); 113.31 (s, C-10) 123.83 (s, C-3)
 130.51 (s, C-1); 150.20 (s, C-4); 156.35 (s, C-2).

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	514	2
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$	458	11
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	457	14
$[457-\text{C}=\text{CSiMe}_3]$	360	23
$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]^+$	246	18
$[246-\text{CH}_3]^+$	231	89
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	33
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100

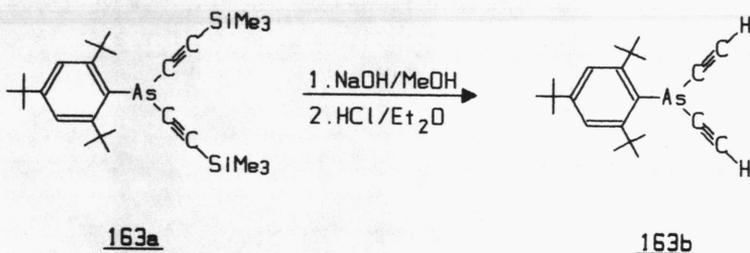
IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]):

- $\nu(\text{C-H})$: 2980, 2920, 2890 (vs)
 $\nu(\text{C=C})$: 2110 (m)
 $\nu(\text{C=C})$: 1600 (m)
 $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1260, 860 (vs)

Wir stellten uns die Frage, ob eine Entsilyleierung des Bis(trimethylsilylethynyl)arsans 163a - analog des Bis(trimethylsilylethynyl)phosphans 54a - zum Bis(ethynyl)arsan 163b möglich sein könnte.

Die Umsetzung von 163a mit Natronlauge in Methanol, anschließendem Ansäuern mit Salzsäure und Umkristallisation des farblosen Rückstands aus Ethanol liefert farblose Kristalle, Schmp. 78-80°C (Versuch 68).

Die analytischen und spektroskopischen Daten bestätigen die Bildung des Bis(ethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylarsans 163b (76% Ausb.).



Im IR-Spektrum (KBr [cm^{-1}]) (Abb. 25) erscheinen bei 3280 und 3250 cm^{-1} Absorptionen, die für acetylenische Protonen charakteristisch sind. Die Absorptionen der Trimethylsilylgruppen sind nicht mehr sichtbar.

- $\nu(\equiv\text{C-H})$: 3280, 3250 (s)
 $\nu(\text{C-H})$: 2950, 2900, 2860 (vs)
 $\nu(\text{C=C})$: 2040 (m)
 $\nu(\text{C=C})$: 1595 (m)

Auch im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz) (Abb. 24) beobachtet man bei $\delta=2.32$ ppm (s) zwei acetylenische Protonen, die Resonanz der Trimethylsilylgruppen ist verschwunden.

Massenspektrum (70 eV; EI/MS):

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	370	3
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	313	2
$[\text{C}_{18}\text{H}_{29}]^+$	245	6
$[\text{246}-\text{CH}_3]^+$	231	3
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	100

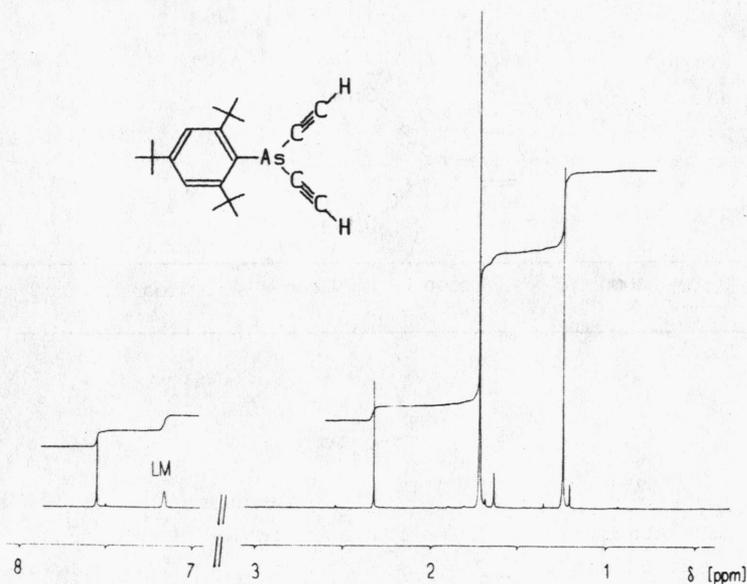
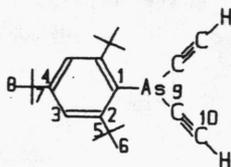


Abb. 24: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; C_6D_6)

- $\delta=1.24$ ppm (s, 9H) p-tert-Butyl
- 1.71 ppm (s, 18H) o-tert-Butyl
- 2.32 ppm (s, 2H) $\equiv\text{C-H}$
- 7.55 ppm (s, 2H) m-Ringprotonen

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]):



31.21 (s,C-8); 34.05 (s,C-6); 34.72 (s,C-7); 39.85 (s,C-5);
 84.25 (s,C-9); 93.51 (s,C-10); 123.86 (s,C-3); 128.91 (s,C-1)
 150.59 (s,C-4); 156.51 (s,C-2).

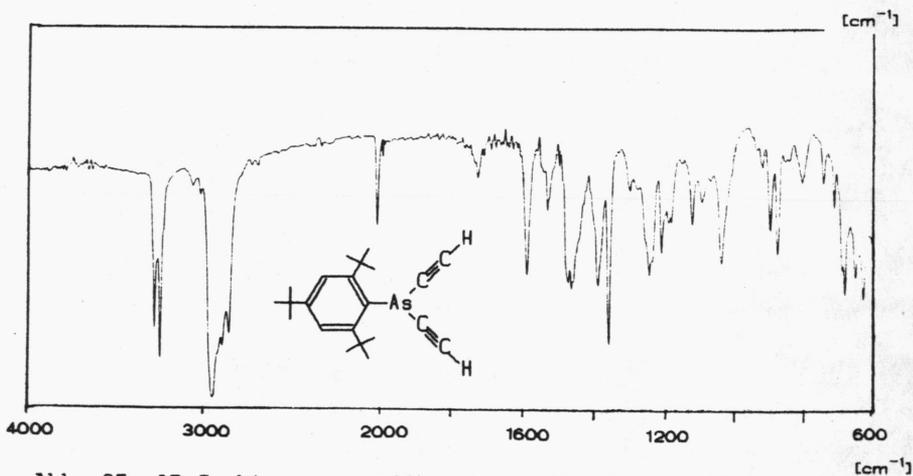
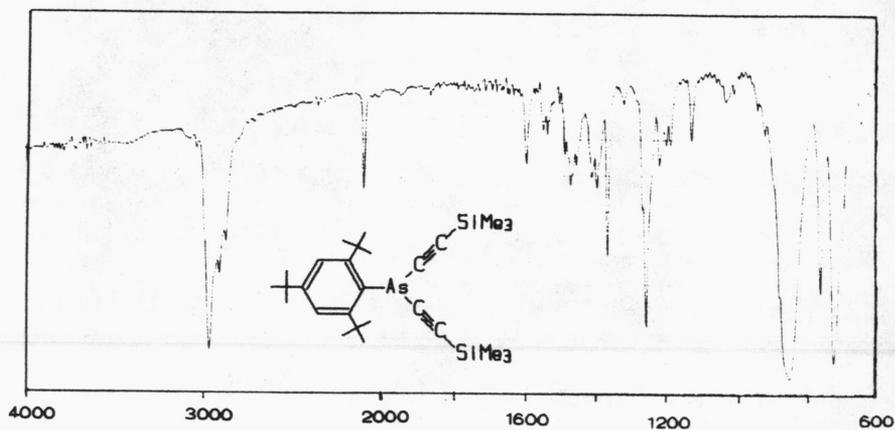
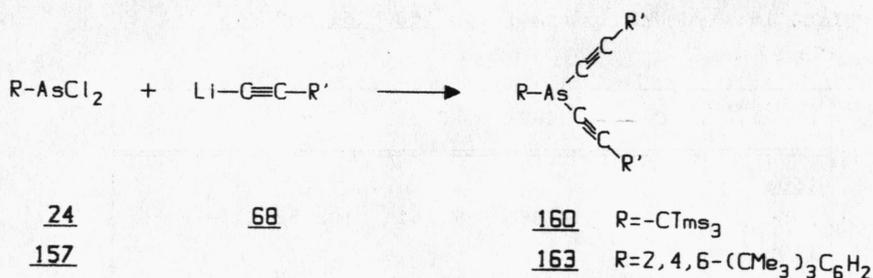


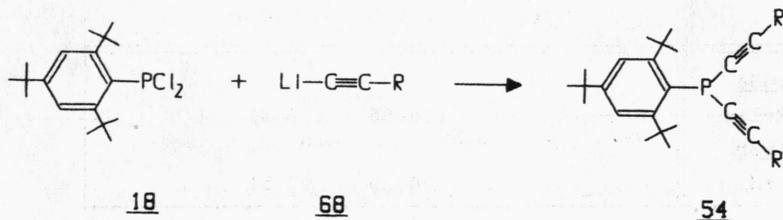
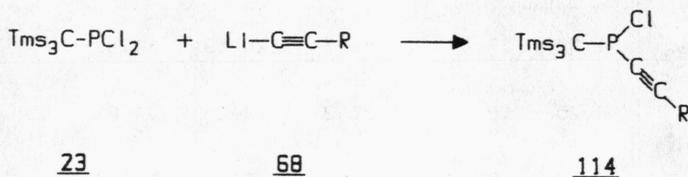
Abb. 25: IR-Spektren von 163b und zum Vergleich 163a

Auf weitere Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan 157 mit Lithiumacetylid 68 wurde wegen der schlechten Zugänglichkeit von 157 verzichtet.

Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse kann man zusammenfassend feststellen, daß Umsetzungen von Dichlorarsanen 24 und 157 mit Lithiumacetylid stets zu den Bis(alkinyl)arsanen 160 und 163 führen, unabhängig von den Substituenten.



In diesem Reaktionsverhalten liegt ein großer Unterschied zum Phosphor, der nur bei Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Lithiumacetylid zu Bis(alkinyl)phosphanen 54 führt, während bei entsprechenden Umsetzungen mit Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 Alkinyl-1-chlorphosphane 114 gebildet werden.



VII.4. Zusammenfassung einiger spektroskopischer Daten

In Tabelle 16 sind die wichtigsten ^{13}C -NMR-Daten der Alkynylarsane 160, 161 und 163 zusammengefaßt, Tabelle 17 zeigt die UV-Daten (λ_{max} (ϵ)) der Arsane.

Tab. 16: ^{13}C -NMR (δ [ppm]) von 160, 161 und 163

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
<u>160a</u>					
R=Me	3.83	7.88	77.61	102.52	---
<u>160b</u>					
R=Ph	3.67	9.01	88.28	105.07	---
<u>160c</u>					
R=CMe ₃	4.02	8.21	77.56	113.98	---
<u>160d</u>					
R=Tms	3.94	9.82	106.51	114.44	---
<u>161b</u>					
R=Ph	3.95	18.08	94.52	110.16	54.92
<u>161c</u>					
R=CMe ₃	4.25	17.91	83.05	120.59	54.49
<u>161d</u>					
R=Tms	4.25	18.58	113.02	119.06	54.82
<u>161e</u>					
R=H	3.90	18.24	89.88	98.59	54.59
			C-9	C-10	
<u>163a</u>					
R=Tms			106.86	113.31	
<u>163b</u>					
R=H			84.25	93.51	

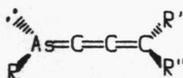
Tab. 17: UV-Daten (n-Hexan; λ_{\max} [nm] (ϵ)) von 160, 161 und 163

<u>160a</u> R=Me	242 (5.600); 232 (5.700)
<u>160b</u> R=Ph	280 sh (19.400); 264 (31.400); 254 (30.200); 240 (24.600); 212 (24.200)
<u>160c</u> R=CMe ₃	242 (5.000); 230 (5.300); 218 sh (4.200)
<u>160d</u> R=Tms	260 sh (5.000); 240 (6.600); 225 (6.900); 218 (7.000); 216 (6.900)
<u>161b</u> R=Ph	280 sh (12.000); 262 (20.100); 250 (23.400); 242 sh (21.100); 212 (17.600)
<u>161c</u> R=CMe ₃	250 sh (1.800); 220 (4.300)
<u>161d</u> R=Tms	258 sh (1.000); 238 sh (2.100); 228 sh (2.600); 220 (2.700)
<u>163b</u> R=H	292 sh (1.300); 248 sh (7.100); 222 (13.000)

VIII. Untersuchungen zur Darstellung von Arsabutatrienen

VIII.1. Einführung

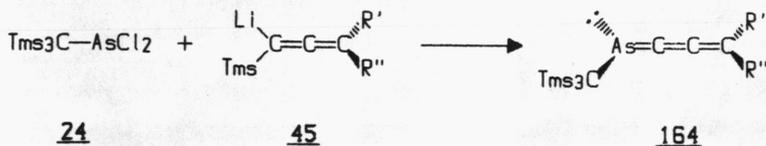
Neben den Untersuchungen zur Darstellung von Alkinylarsanen galt unser Interesse der Verbindungsklasse der 1-Arsabuta-1,2,3-triene 141.



164

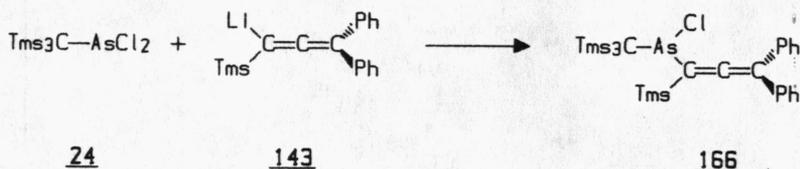
Im folgenden versuchten wir, die bekannten Synthesen der Phosphabutatriene auch auf die Darstellung der 1-Arsabuta-1,2,3-triene zu übertragen:

In Anlehnung an die Synthese von Phosphabutatrienen nach J. Sejpka [53] sollten Arsabutatriene durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 mit monolithiierten Alkenen 45 und anschließender Eliminierung von Trimethylchlor-silan zugänglich sein.



Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 26) zeigt im Bereich der Trimethylsilylgruppen zwei Singulets, die eng beieinander liegen. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses von 3:1 kann das Signal bei $\delta=0.27$ ppm (27 H) dem Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest und das bei $\delta=0.37$ ppm (9 H) einer weiteren Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich erscheint ein Multiplett zwischen $\delta=7.12$ und 7.62 ppm, das zwei Phenylgruppen zugeordnet werden kann.

Im IR-Spektrum tritt bei 1890 cm^{-1} eine intensive Allenschwingung auf. Die spektroskopischen Daten und ein positiver Halogenachweis deuten auf das Vorliegen von 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166.

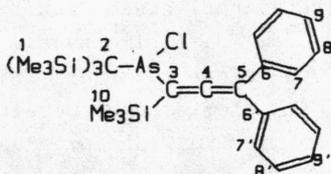


Eine Bestätigung für die Bildung von 166 bringt das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) mit dem Molekülpeak $m/z=604/606$.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M}]^+$	604/6	1
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$	569	1
$[\text{M}-\text{TmsCl}-\text{CH}_3]^+$	481	1
$[\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CSiMe}_3]^+$	263	86
$[263-\text{CH}_3]^+$	248	62
$[\text{M}-\text{TmsCl}-263]^+$	233	10
$[481-263]^+$	218	26
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; CDCl_3 ; $\delta[\text{ppm}]$) können die Kohlenstoffatome des Allens eindeutig zugeordnet werden. Weiter sieht man deutlich, daß es sich bei den beiden Phenylsub-

stituenten um diastereotope Gruppen handelt; es treten 8 Signale auf, die aber nicht explizit zugeordnet werden können.



1.25 (s,C-10); 4.45 (s,C-1); 24.11 (s,C-2); 100.71 (s,C-3);
 104.69 (s,C-5); 126.67-129.28 (m,C-7,C-7';C-8,C-8';C-9,C-9');
 136.11 (s,C-6); 136.72 (s,C-6'); 208.95 (s,C-4).

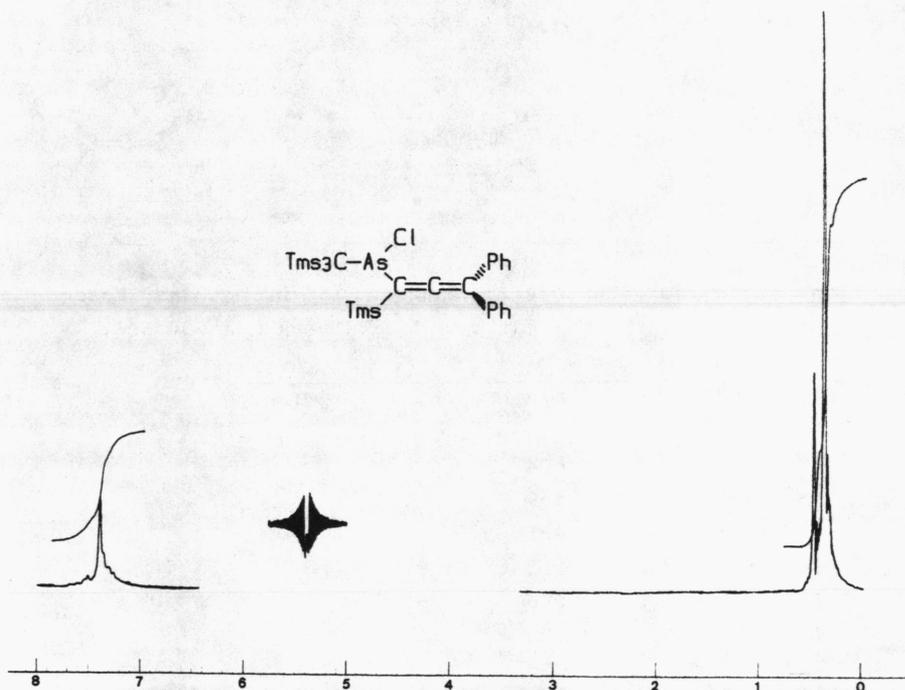


Abb. 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von 166

$\delta=0.27$ ppm (s,27H) CTms_3
 0.37 ppm (s, 9H) Tms
 7.12-7.62 ppm (m,10H) Phenyl

Da eine spontane Trimethylchlorsilanabspaltung aus dem Allen 166 zum Arsabutatrien 164a nicht erfolgte, versuchten wir die Eliminierung zu erzwingen.

Hierfür boten sich die folgende Möglichkeiten an:

- * Thermische Eliminierung durch Erhitzen von 166 in Substanz oder in einem höhersiedenden Lösungsmittel, z.B. Toluol
- * Umsetzung von 166 mit äquimolaren Mengen Tetrabutylammoniumfluorid in siedendem Toluol [113]
- * Umsetzung von 143 mit KF/[18]-Krone-6 in siedendem Methanol [112]

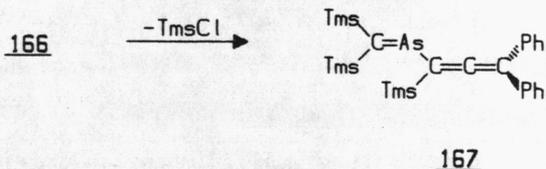
Eine thermische Eliminierung von Trimethylchlorsilan durch Erhitzen des Allens 166 war nicht möglich. In allen diesen Fällen wurde das Edukt 166 überraschenderweise quantitativ zurückerhalten (Versuch 70a).

Erhitzt man 166 in siedendem Toluol mit einer äquimolaren Menge Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF auf Kieselgel) (1.5 h), so erhält man nach Abtrennen des Kieselgels und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol ein orange-braunes, öliges Produkt, dessen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß es sich ausschließlich um Zersetzungsprodukte handelt. Selbst der Tris-(trimethylsilyl)methyl-Rest ist nicht mehr nachweisbar (Versuch 70b).

Diese Zersetzung könnte auf den Wassergehalt des Tetrabutylammoniumfluorids zurückgeführt werden, das ohne Wasser jedoch instabil ist und unter Bildung von Tributylamin und Buten zerfällt [113].

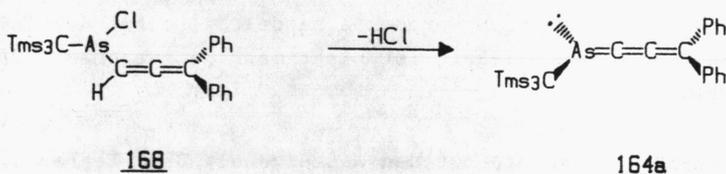
Weiter versuchten wir aus dem Allen 166 durch Umsetzung mit KF/[18]-Krone-6 in Methanol Trimethylchlorsilan abzuspalten. Aber auch diese Umsetzung führte wieder zur Zersetzung von 166; wiederum ist kein Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest nachweisbar (Versuch 70c).

Der Zerfall des Allens 166 bei der Umsetzung mit TBAF und KF/[18]-Krone-6 könnte auch durch eine Trimethylchlorsilanabspaltung zum Arsaethen 167 erklärt werden, das durch die Diphenylallenyl-Substituenten so destabilisiert ist, daß es unter den Reaktionsbedingungen zu undefinierbaren Produkten oder Polymeren weiterreagiert.

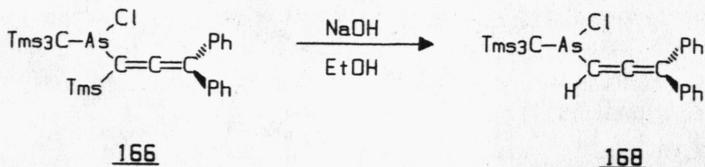


Da die Abspaltung von Trimethylchlorsilan aus 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166 mit gängigen Methoden nicht möglich war, wurden weitere Synthesemöglichkeiten für das Arsabutatrien 164a geprüft.

Als vielversprechende Ausgangsverbindung erschien uns dabei das 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168, dessen Eliminierung von HCl das Arsabutatrien 164a liefern sollte:



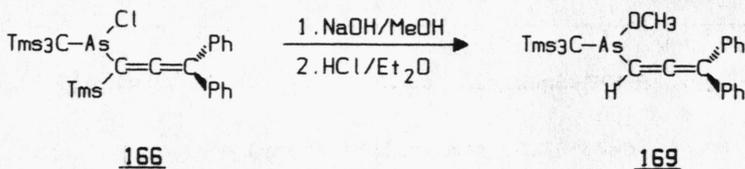
Eine Möglichkeit zur Synthese des Edukts 168 stellt die Ent-silylierung von 166 mit Natronlauge dar.



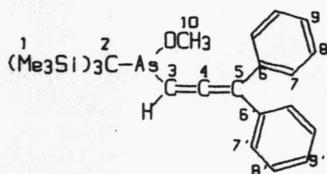
Dazu wurde das 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166 in Methanol und Ether als Cosolvens gelöst, kurzzeitig mit Natronlauge versetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Nach Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) wird ein gelbes, öliges Produkt isoliert (Versuch 71).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 27) zeigt im Silylbereich nur noch ein Signal bei $\delta=0.18$ ppm. Neben dem Multipllett der Phenylgruppen ($\delta=7.03$ bis 7.5 ppm) erscheinen jedoch noch zwei weitere Singulettts bei $\delta=6.6$ ppm und $\delta=3.48$ ppm im Verhältnis 1:3. Das Signal bei $\delta=6.6$ ppm kann nach Vergleich mit Literaturdaten (RHC=C=CR₂: 4.5 und 6.5 ppm [114]) einem allenischen Proton, das zweite bei $\delta=3.48$ ppm einer Methoxygruppe zugeordnet werden.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde also nicht nur die Trimethylsilylgruppe abgespalten, sondern das Chloratom am Arsen durch eine Methoxygruppe substituiert, das isolierte Produkt ist 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 169, Ausb. 78%.



Das $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR-}$ und "off-resonance"-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3 ; $\delta[\text{ppm}]$), in dem eine vollständige Zuordnung der Kohlenstoffatome möglich ist, bestätigen die Struktur von 169.



4.18 (s,C-1); 18.07 (s,C-2); 55.38 (s,C-10); 93.94 (s,C-3);
 107.92 (s,C-5); 127.14–129.04 (m,C-7,C-7';C-8,C-8';C-9,C-9');
 135.87 (s,C-6); 136.57 (s,C-6'); 207.87 (s,C-4).

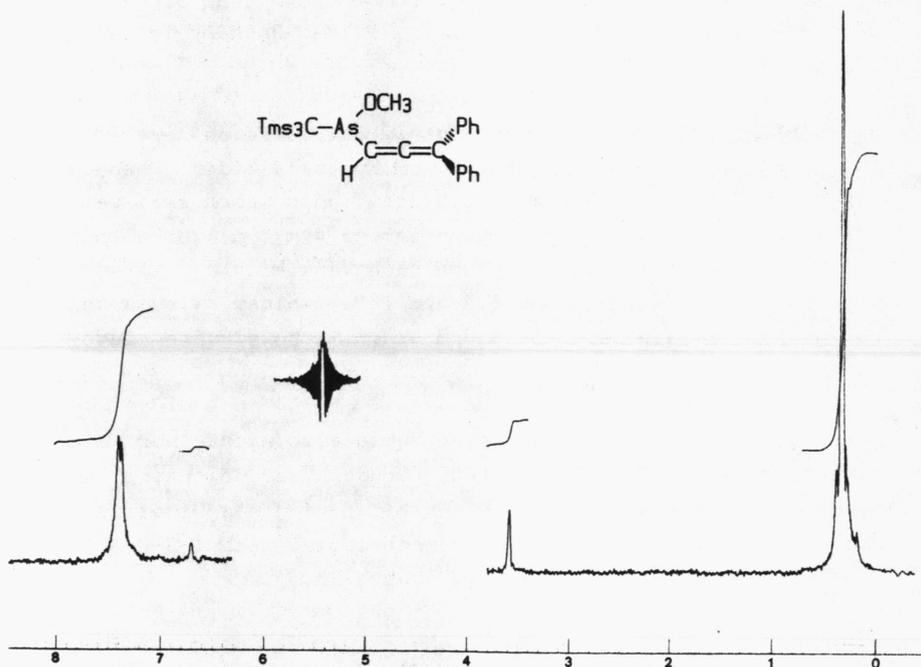


Abb. 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von 169

$\delta=7.5\text{--}7.03$ ppm (m,10H) Phenyl

6.60 ppm (s,1H) Allen-H

3.48 ppm (s,3H) OCH_3

0.18 ppm (s,27H) Tms_3C

IR-Spektrum (Film [cm^{-1}]) von 169:

- $\nu(=\text{C}-\text{H})$: 3100, 3070, 3040 (w)
- $\nu(-\text{C}-\text{H})$: 2970, 2910, 2840 (vs)
- $\nu(\text{Allen})$: 1920 (s)
- $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 (m)
- $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1250, 860, 840 (vs)

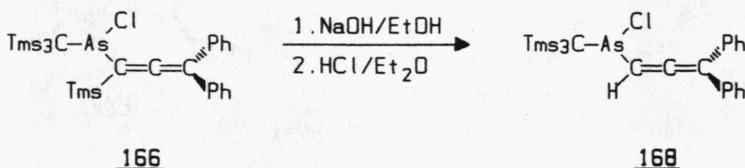
Im folgenden versuchten wir, das Allen 166 in Ethanol unter denselben Bedingungen zu entsilylieren.

Dazu versetzten wir 166 in Ethanol und Ether mit Natronlauge, säuerten die Reaktionsmischung mit Salzsäure an und trennten die organische Phase ab. Nach zweimaliger Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) erhielten wir ein gelbes Öl, das sich bei längerem Aufbewahren selbst unter Stickstoffschutzgas langsam zersetzte (Versuch 72).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz: $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) zeigt im Silylbereich wieder nur ein Singulett bei $\delta=0.27$ ppm für den Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest. Weiter erscheint neben dem Multiplett der Phenylgruppen ($\delta=7.57$ bis 7.08 ppm) ein Signal bei $\delta=6.81$ ppm, das, nach Vergleich mit 169 einem allenischen Proton zugeordnet werden kann.

Das IR-Spektrum (Film) zeigt neben den charakteristischen Absorptionen der Trimethylsilylgruppen bei 1240 und 835 cm^{-1} eine intensive Allenschwingung bei 1910 cm^{-1} .

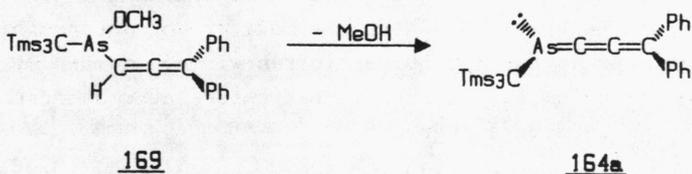
Die spektroskopischen Daten und ein positiver Halogennachweis zeigen, daß es sich tatsächlich um das gesuchte 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168 handelt.



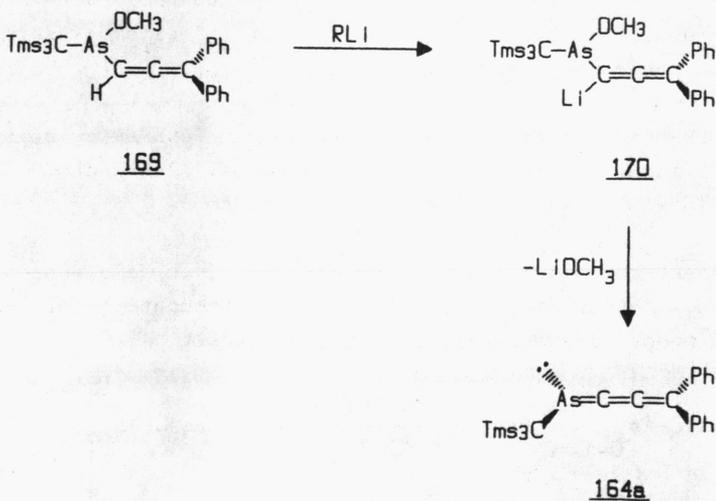
Die Darstellung des Arsabutatriens 164a sollte somit mit den beiden Allenen 168 und 169 auf zwei Wegen möglich sein:

- * Dehydrochlorierung von 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168 [119]
- * Methanol-Eliminierung von 1-Methoxy-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 169

Zunächst versuchten wir aus dem Allen 169 durch formale Abspaltung von Methanol das Arsabutatrien 164a darzustellen.



Wir versuchten diese Eliminierung baseninduziert zu erreichen:

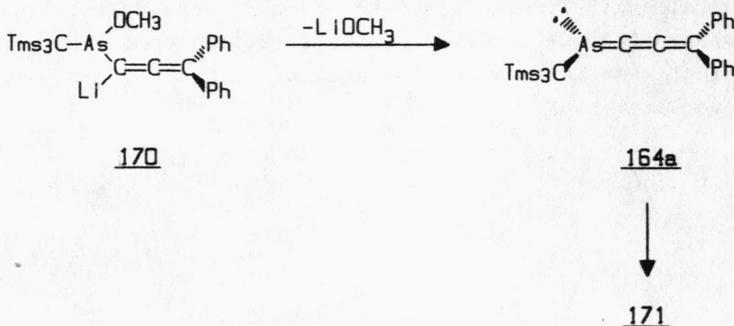


Die Metallierung des Allens 169 erfolgte bei -78°C mit tert.-Butyllithium in THF. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur und mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde zur braunen Reaktionsmischung ein Überschuß an Trimethylchlorsilan gespritzt, wobei eine sofortige Aufhellung beobachtet werden konnte. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze erhält man einen roten, öligen Rückstand. Die Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40/60) (1:4) liefert einen orangen, pulvrigen Rückstand, der aus Ethanol umkristallisiert ein gelbes, feinkristallines Produkt liefert, Schmp. 224°C (Zers.) (Versuch 73).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz; CDCl_3) zeigt weder ein Signal für eine Methoxygruppe, noch für ein allenisches Proton. Es erscheinen im aromatischen Bereich zwei Multipletts im Verhältnis 1:1 ($\delta=7.45-7.32$ ppm und $7.13-7.08$ ppm), sowie ein Singulett für den Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest bei $\delta=0.19$ ppm.

Aufgrund dieser spektroskopischen Daten kann man vermuten, daß die Abspaltung von Lithiummethanolat aus dem Lithioallen 170 zum 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-1-arsabuta-1,2,3-trien 164a erfolgt ist.

Im FD-Massenspektrum (CHCl_3) erscheint ein Molekülpeak $[\text{M}]^+$ der Masse $m/z=992$ (100%), daneben ein weiteres Fragment mit $m/z=496$ $[\text{M}/2]^+$ (2%). Es liegt also ein Dimerisationsprodukt 171 des erwarteten Arsabutatriens 164a vor (Ausb. 47%).

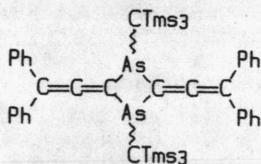


Welche Struktur besitzt 171?

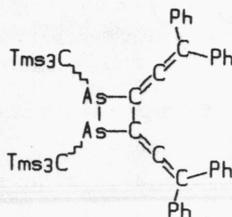
Das IR-Spektrum weist bei 1895 cm^{-1} eine breite Absorptionsbande mittlerer Intensität auf, die im Vergleich mit 169 als Allenschwingung interpretiert werden muß.

Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ bestätigt die aus dem IR-Spektrum gefolgerte Allenstruktureinheit mit Resonanzsignalen im typischen Allenbereich: 206.83 ppm , 112.36 ppm , 100.13 ppm .

Die IR- und ^{13}C -spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen eines Bis(allenyl)arsans, wobei prinzipiell zwei Konstitutionsisomere A und B - entsprechend einer Kopf-Schwanz- bzw. einer Kopf-Kopf-Orientierung - denkbar sind.

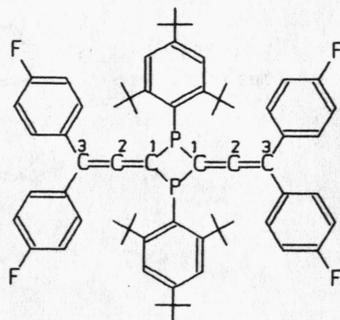


171A



171B

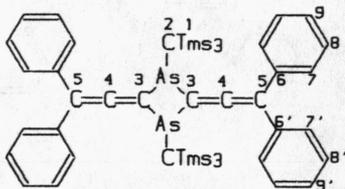
Vergleicht man jedoch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten mit Werten phosphoranaloger Verbindungen, beispielsweise dem 2,4-Bis[di(p-fluorphenyl)allenyl]-1,3-bis[2,4,6-tri-tert.butylphenyl]-1,3-diphosphetan 172 (C-1: 100.09 ppm ; C-2: 205.85 ppm ; C-3: 111.04 ppm) [84], so ist die Annahme erlaubt, daß das 1,3-Diarsetan 171A vorliegt.



172

Ein Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums des 1-Methoxy-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-diens 169 (Abb. 28a) und des 1,3-Diarsetans 171A (Abb. 28b) zeigt bei den chemischen Verschiebungen der allenischen Kohlenstoffatome kaum Unterschiede.

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; CDCl_3 ; $\delta(\text{ppm})$) von 171:



4.99 (s, C-1); 16.67 (s, C-2); 100.13 (s, C-3); 112.86 (s, C-5);
 127.51-130.04 (m, C-7, C-7'; C-8, C-8'; C-9, C-9'); 136.34 (s, C-6);
 136.93 (s, C-6'); 206.93 (s, C-4).

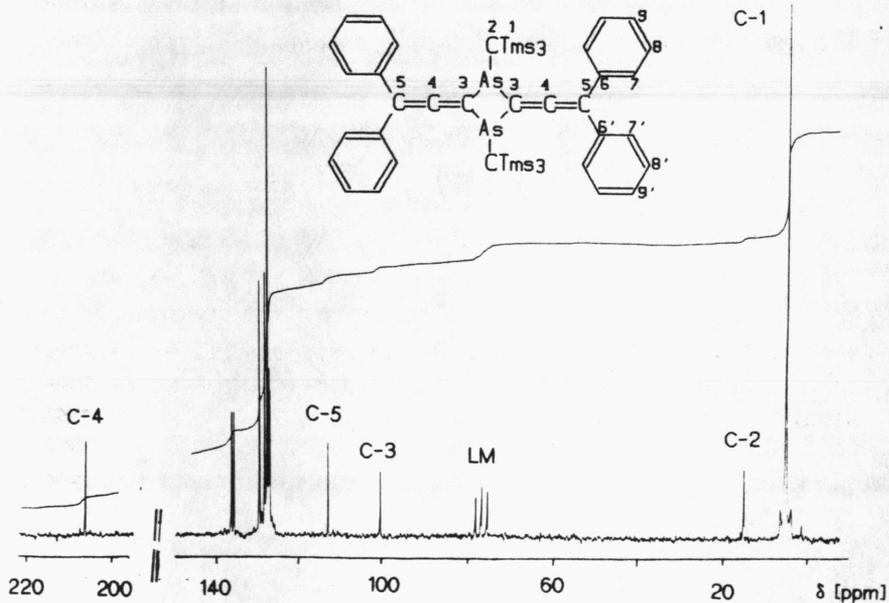
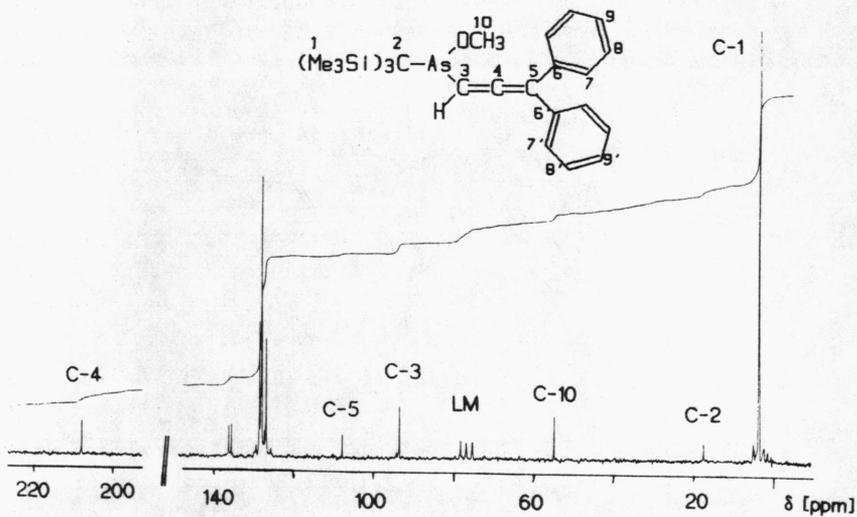


Abb. 28a,b: $^{13}\text{C-NMR}$ (22.64 MHz; CDCl_3) von 169 und 171

Die Struktur von 171 erlaubt auch die Interpretation der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Phenylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 29) (7.45–7.32 ppm (m,5H); 7.13–7.08 ppm (m,5H)).

Im 1,3-Diarsetan 171A liegen durch die unterschiedliche räumliche Anordnung der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen am Arsen zwei Diastereomere vor.

Eine cisoide Anordnung bewirkt bei den beiden Phenylgruppen eine unterschiedliche räumliche Umgebung, die sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch unterschiedliche chemische Verschiebungen bemerkbar macht.

Bei einer transoiden Anordnung mit zusätzlicher Faltung des Vierrings besitzen die Phenylgruppen auch unterschiedliche räumliche Umgebungen und zeigen somit wieder verschiedene $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

Im 1,2-Diarsetan 171B kann es prinzipiell auch zwei Diastereomere geben, wobei eine cisoide Anordnung der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen wegen zu großer sterischer Wechselwirkungen sehr unwahrscheinlich ist. Durch die transoide Anordnung ist wiederum eine unterschiedliche räumliche Umgebung der Phenylgruppen gegeben, womit die verschiedenen δ -Werte der Phenylgruppen erklärt werden könnten.

Mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kann also keinem der beiden Konstitutionsisomere 171A und 171B eindeutig ein Vorrang gegeben werden, wogegen das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für das 1,3-Diarsetan 171A spricht.

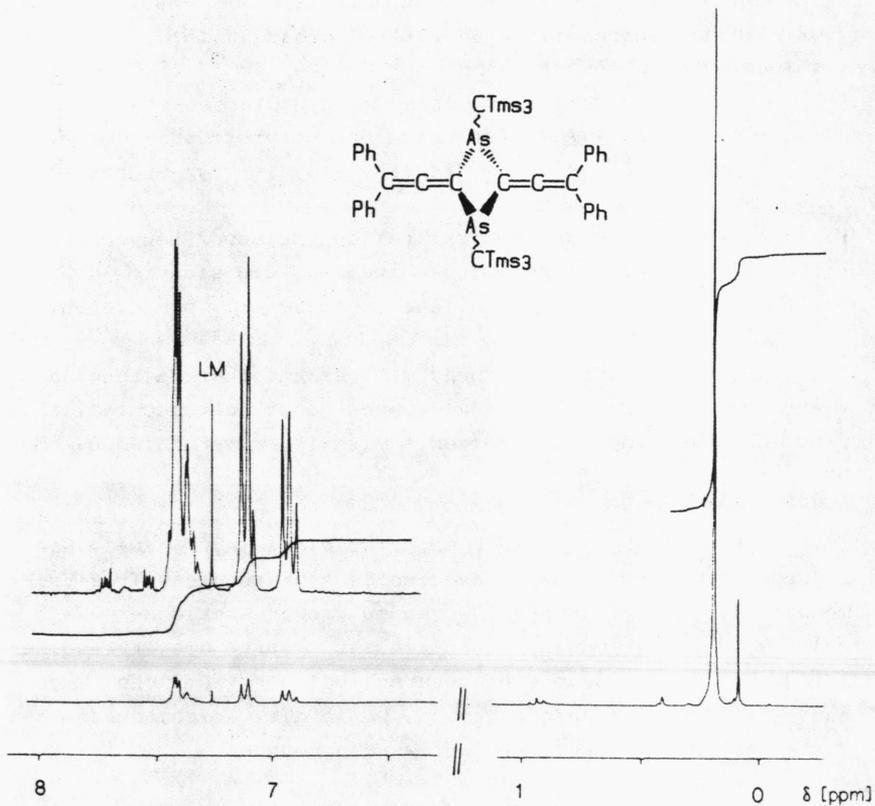


Abb. 29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz; CDCl_3) von 171

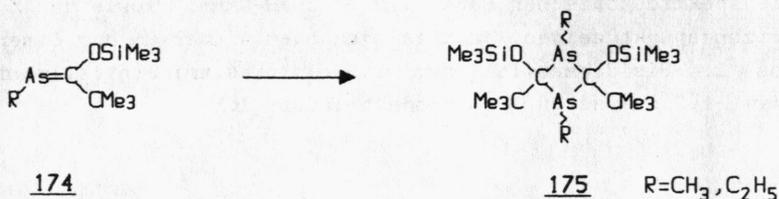
$\delta=7.45\text{--}7.32$ ppm (m, 5H) Phenyl

$7.13\text{--}7.08$ ppm (m, 5H) Phenyl

0.19 ppm (m, 27H) CTms_3

Wie läßt sich die Bildung von 171 erklären?

Am wahrscheinlichsten ist eine [2+2]-Cycloaddition:
Die Dimerisierung von Arsaalkenen 174 in einer [2+2]-Cycloaddition mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu 1,3-Diarsetanen 175 - analog den Phosphaalkenen [115,116,117] - ist in der Literatur seit einiger Zeit bekannt [118].



Diese Dimerisierungsreaktionen laufen vermutlich zweistufig ab; die Regiochemie wird durch die Polarisierung der AsC-Doppelbindung - analog der PC-Doppelbindung - bestimmt.

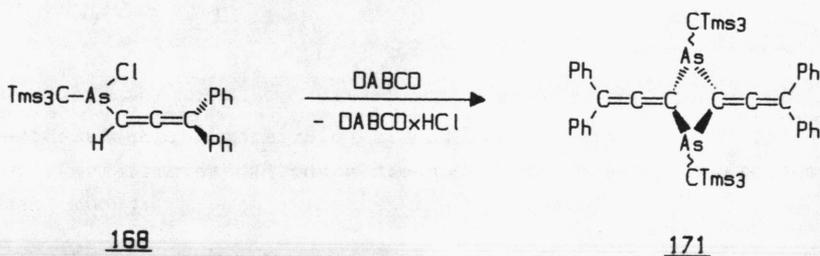


Die Dimerisierung ist im übrigen identisch mit dem Verhalten der 1-Phosphabutatriene, die in Abhängigkeit von den Substituenten in 4,4-Stellung in monomerer Form 34 stabil sind [51] oder zu den 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutanen 125 [132] bzw. den 1,3-Diphosphetanen 172 [84] dimerisieren.

Von Interesse waren nun Versuche zur Dehydrochlorierung von 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168. Entsteht bei dieser Reaktion das monomere Arsabutatrien 164a oder auch das Dimerisationsprodukt 171?

Dazu versetzten wir das Allen 168 in Ether bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an DABCO (1,4-Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan) und rührten 15 h. Nach Abfiltrieren des DABCO-Hydrochlorids und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol erhält man ein gelb-oranges Öl, das nach Anreiben mit Ethanol ein gelbes, feinkristallines Produkt liefert, Schmp. 224°C (Zers.) (Versuch 74).

Die spektroskopischen Daten (IR- und $^1\text{H-NMR}$), sowie der Zersetzungspunkt zeigen, daß es sich hier wieder um das Dimere, das 2,4-Bis[diphenylallenyl]-1,3-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]-1,3-diarsetan 171A handelt (Ausb. 16%).

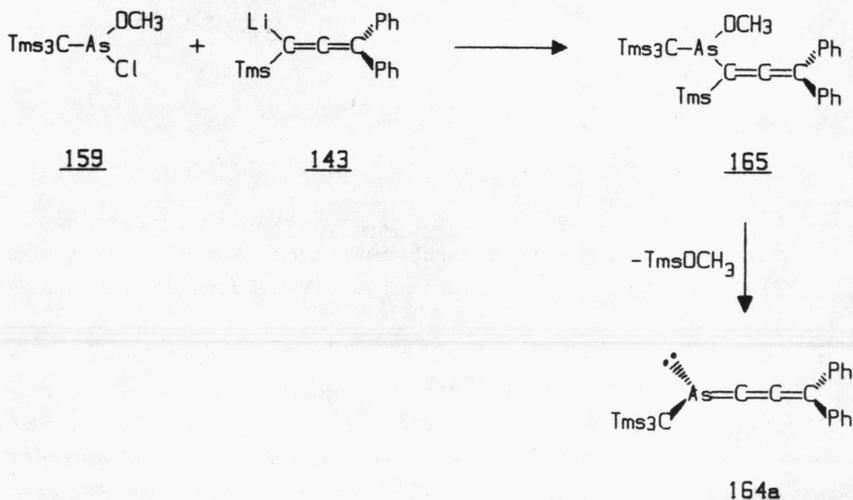


Zur Darstellung von Arsabutatrienen sollte nun die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 mit 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)allen 136 im Molverhältnis 1:1 untersucht werden.

Dabei müßte auch hier, wie schon bei analogen Umsetzungen mit Dichlorphosphanen beobachtet, zuerst das 1-Chlor-1-tris(trimethylsilyl)methyl-4-lithium-2,4-bis(trimethylsilyl)-1-arsabuta-2,3-dien 176 gebildet werden, das dann durch Eliminierung von Lithiumchlorid in das Ethinyl-arsaalken 177 übergehen sollte. Eine anschließende 1,3-Trimethylsilylwanderung sollte dann das Arsabutatrien 164b liefern.

VIII.3. Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxychlorarsan mit metallierten Allenen

Die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxychlorarsan 159 mit 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenylallen 143 sollte ein 1-Methoxy-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 165 liefern, das dann leicht unter Abspaltung von Trimethylsilylmethylether zum Arsabutatrien 164a oder zum Dimerisationsprodukt 171 weiterreagieren sollte.



Bei der Reaktion von 143 mit dem 1-Methoxychlorarsan 159 in THF bei -78°C erhielten wir nach Abtrennen der Salze und chromatographischer Aufarbeitung (SiO_2 /Petrolether (40/60)) eine gelbe, ölige Verbindung, bei der es sich nach den spektroskopischen Daten um das 1-Methoxy-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 165 handelt (Versuch 76).

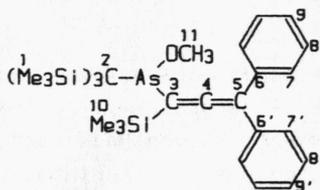
Das IR-Spektrum (Film) zeigt neben den charakteristischen Absorptionen der Trimethylsilylgruppen bei 840, 1250 und 1260 cm^{-1} eine intensive Allenschwingung bei 1880 cm^{-1} .

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 30) treten neben den erwarteten Signalen der Phenylgruppen bei $\delta=7.25$ bis 7.72 ppm (m, 10 H) und des Tris(trimethylsilyl)methyl-Restes bei $\delta=0.28$ ppm (s, 27 H) zwei weitere Singulets bei $\delta=0.42$ ppm (s, 9 H) und $\delta=3.7$ ppm (s, 3 H), die eindeutig einer weiteren Trimethylsilyl- und einer Methoxygruppe zugeordnet werden können.

Das Massenspektrum (70 eV; EI/MS) zeigt zwar keinen Molekülpeak bei $m/z=600$, das Fragmentierungsmuster spricht jedoch eindeutig für das 1-Methoxy-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 165.

Fragment	m/z	rel.Int. [%]
$[\text{M-TmsOMe}]^+$	496	1
$[\text{Tms}_3\text{CAsOMe}]^+$	337	5
$[\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CSiMe}_3]^+$	263	70
$[\text{263}-\text{CH}_3]^+$	248	7
$[\text{M-TmsOMe}-263]^+$	233	3
$[\text{Me}_2\text{SiOMe}]^+$	89	53
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	100

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz; CDCl_3 ; δ [ppm]) von 165 können die allenischen Kohlenstoffatome eindeutig zugeordnet werden und zeigen im Vergleich mit den bereits bekannten Allenen 166 und 169 keine nennenswerten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen.



1.31 (s, C-10); 4.46 (s, C-1); 22.88 (s, C-2); 56.78 (s, C-11); 100.59 (s, C-3); 102.93 (s, C-5); 126.41-128.90 (m, C-7, C-7'; C-8 C-8'; C-9, C-9') 137.10 (s, C-6) 137.81 (s, C-6') 207.66 (s, C-4).

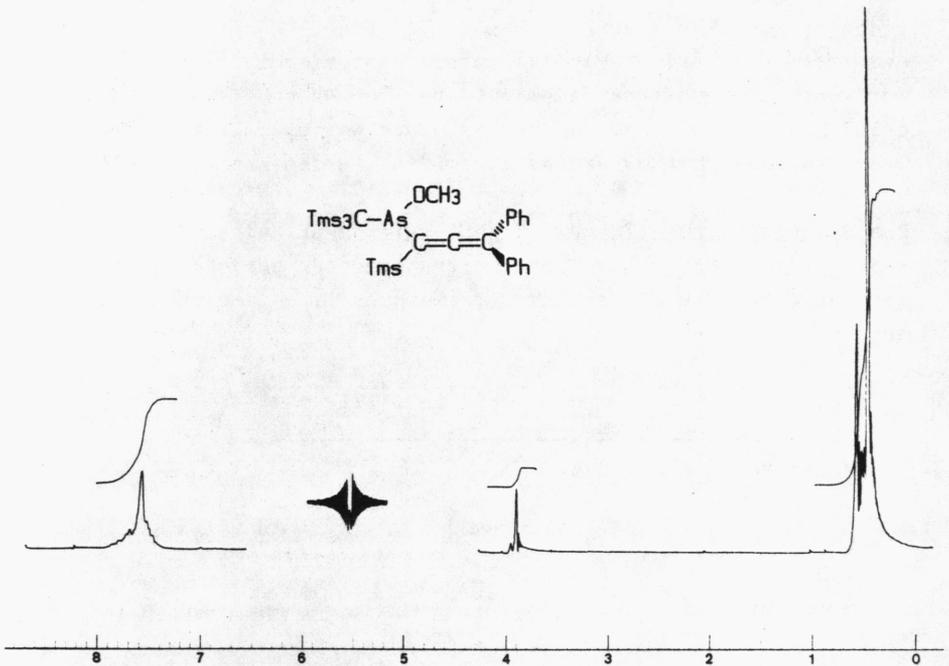
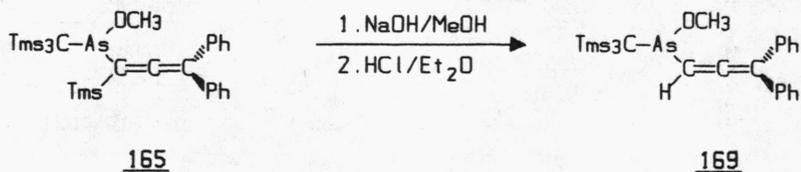


Abb. 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) von 165

- $\delta=7.72\text{--}7.25$ ppm (m, 10H) Phenyl
- 3.70 ppm (s, 3H) OCH_3
- 0.42 ppm (s, 9H) Tms
- 0.28 ppm (s, 27H) CTms_3

Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts von 165 kann eine weitere gelbe Bande mit Benzol eluiert werden. Man erhält einen orangen, öligen Rückstand, der aus Ethanol umkristallisiert ein gelbes, feinkristallines Produkt liefert, Schmp. 224°C (Zers.).

Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich hier eindeutig um das dimere Arsubutatrien, das 1,3-Diarsetan 171A handelt (Ausb. 14%).



Die weitere Umsetzung des Allens 169 mit tert.-Butyllithium zum dimeren Arsabutatrien 171 wurde bereits beschrieben.

VIII.4. Zusammenfassung und Diskussion der spektroskopischen Daten der 1-Arsabuta-2,3-diene und des Bis(allenyl)-1,3-diarsetans

Im folgenden Abschnitt sind die spektroskopischen Daten der Arsabuta-2,3-diene 165, 166 und 164 und des Bis(allenyl)-1,3-diarsetans 171 zusammengefaßt:

Tabelle 18 zeigt die ^{13}C -NMR-Daten, Tabelle 19 die UV-Daten.

Tab. 18: ^{13}C -NMR (22.64 MHz; δ [ppm]) von 165, 166, 169 und 171

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
<u>165</u>	4.46	22.88	100.59	207.66	102.93
<u>166</u>	4.45	24.11	100.71	208.95	104.69
<u>169</u>	4.18	18.07	93.38	207.87	107.92
<u>171</u>	4.99	16.67	100.13	206.93	112.86

Tab. 19: UV-Daten (n-Hexan; λ_{\max} [nm] (ϵ)) von 165, 166, 169 und 171

<u>165</u>	308 sh (14.200); 296 (15.300); 290 sh (15.000); 260 (13.700); 240 sh (16.300); 228 (20.100)
<u>166</u>	306 sh (20.800); 298 (21.200); 226 (34.400); 214 sh (31.700)
<u>169</u>	290 (11.700); 260 (13.400); 230 (17.600)
<u>171</u>	360 (6.100); 290 (40.400); 235 (65.500); 212 sh (50.000)

Diskussion der spektroskopischen Daten:

^{13}C -NMR-Spektren:

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der allenischen Kohlenstoffatome C-3, C-4 und C-5 in den 1-Arsabuta-2,3-dienen 165, 166 und 169, sowie im Bis(allenyl)-1,3-diarsetan 171 korrelieren gut mit literaturbekannten Werten von Allenen [61].

IR-Spektren:

In den IR-Spektren der Arsabuta-2,3-diene 165, 166 und 169 und dem Bis(allenyl)-1,3-diarsetan 171 treten neben den starken Absorptionen der Trimethylsilylgruppen bei ca. 1250 und 840 cm^{-1} in allen Spektren intensive Allenschwingungen bei ca. 1900 cm^{-1} auf.

UV-Daten:

Die intensivste Absorption des Bis(allenyl)-1,3-diarsetans 171 ist im Vergleich zu den 1-Arsabuta-2,3-dienen 165, 166

und 169 etwas bathochrom verschoben. Die langwelligste Absorption von 171 ist im Gegensatz zu den Allenen 165, 166 und 169 auch um einige nm bathochrom verschoben.

Abb. 31 zeigt die geplotteten UV-Spektren (n-Hexan) der 1-Arsabuta-2,3-diene 165, 166 und 169, sowie des Bis(allyl)-1,3-diarsetans 171.

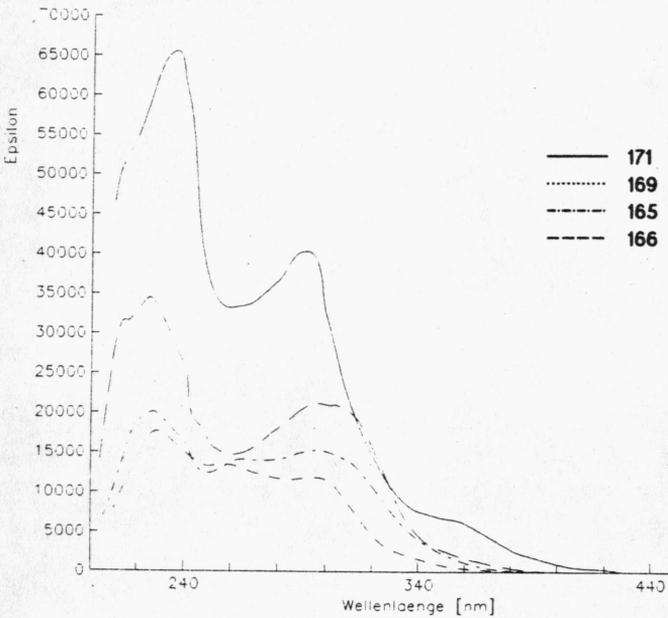
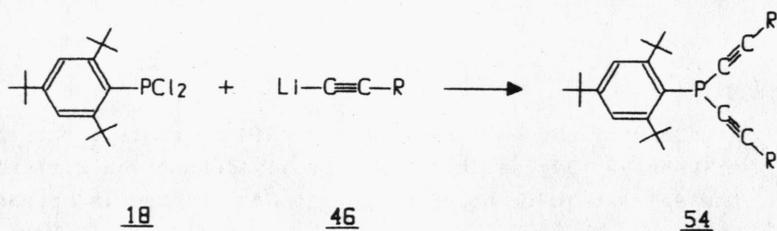


Abb. 31: geplottete UV-Spektren von 165, 166, 169 und 171

B. Zusammenfassung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war zum einen die Synthese von Monoalkinylphosphanen, die sich durch Propargylumlagerung in die tautomeren Phosphaallene umlagern sollten. Darüberhinaus sollte die Synthese von Arsakumulenen untersucht werden.

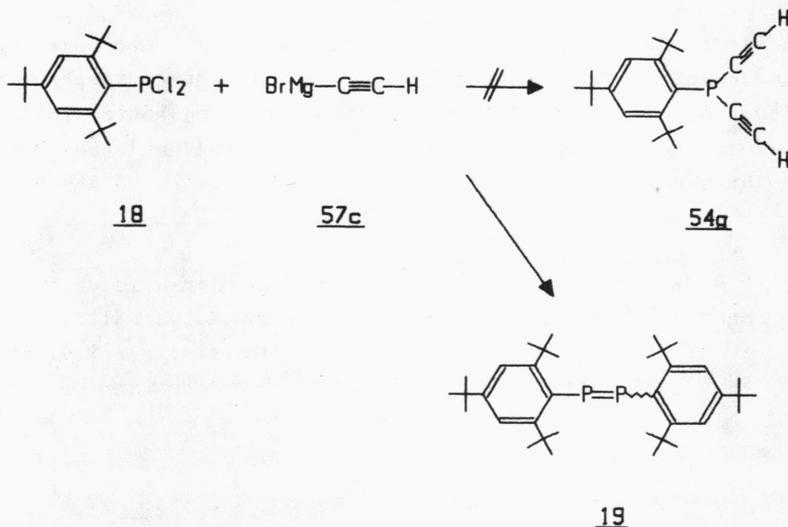
- * Die Umsetzungen von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Lithiumacetylid 46 im Molverhältnis 1:1, ebenso wie 1:2, liefern immer Bis(alkinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphane 54.



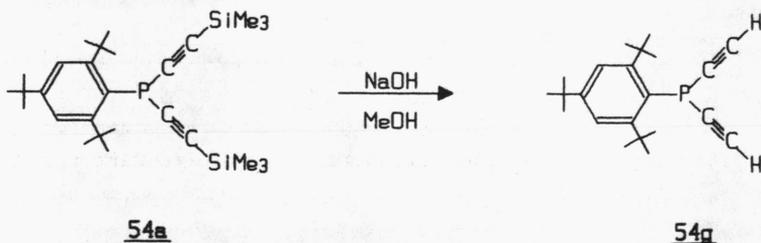
	<u>54a</u>	<u>54b</u>	<u>54c</u>	<u>54d</u>	<u>54e</u>	<u>54f</u>
R	SiMe ₃	Phenyl	Methyl	n-Butyl	-C≡C-SiMe ₃	t-Butyl

- * Umsetzungen des Dichlorphosphans 18 mit den gegenüber Lithiumacetylid weniger reaktiven und schwächer basischen Acetylengrignard-Verbindungen 57 liefern ebenfalls die Bis(alkinyl)phosphane 54.

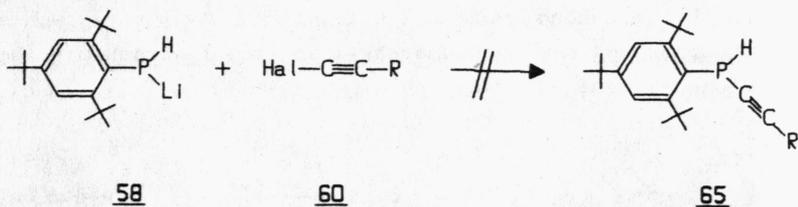
- * Die Umsetzung des Dichlorphosphans 18 mit dem Monoacetylenrignard 57c zum Bis(ethylen)phosphan 54g gelingt nicht, neben 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 wird das 1,2-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 19 gebildet.



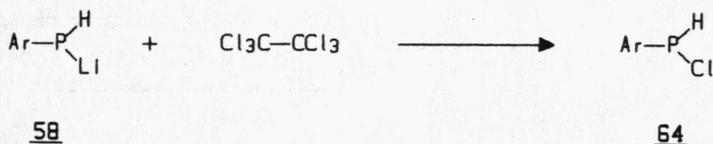
- * Die Darstellung von Bis(ethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54g gelingt durch Desilylierung von Bis(trimethylsilylethynyl)phosphan 54a mit Natronlauge in Methanol.



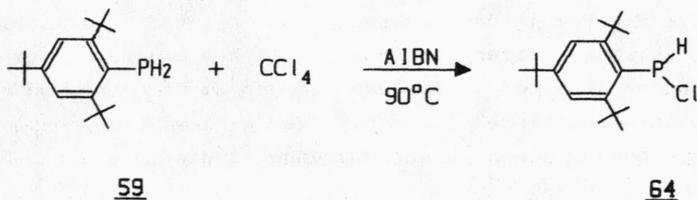
- * Die Darstellung von Mono(alkynyl)phosphanen 65 durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-lithiumphosphid 58 mit Halogenacetylenen gelingt nicht.



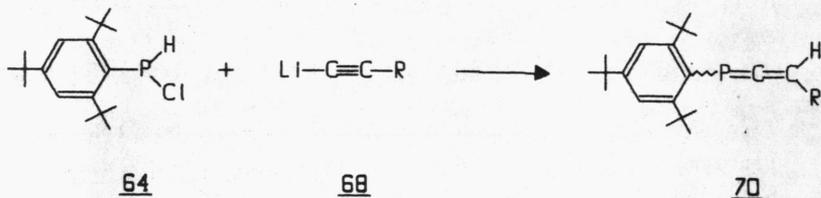
- * Versuche durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-lithiumphosphid 58 mit Hexachlorethan zum 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl-1-chlorphosphan 64 zu gelangen, führten zur Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphan 67.



- * Die Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 gelingt durch Variation einer Vorschrift von J. Escudie durch Umsetzung des primären Phosphans 59 mit Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß in Gegenwart von AIBN.

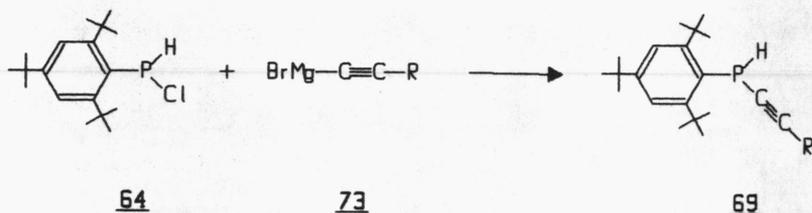


- * Durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit Lithiumacetylen in THF werden die 3-H-Phosphaallene 70 erhalten.



	<u>70a</u>	<u>70b</u>	<u>70c</u>
R	Methyl	Phenyl	t-Butyl

- * Die Reaktion von 64 mit Acetylengrignard-Verbindungen führt ausschließlich zu den Alkynyl-1-H-phosphanen 69.



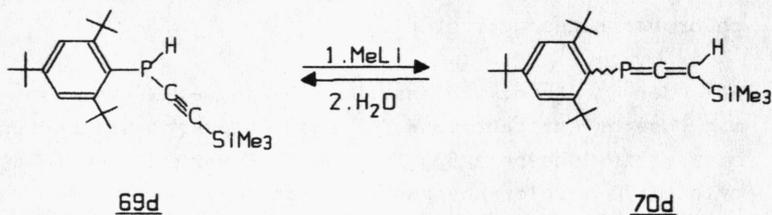
	<u>69a</u>	<u>69b</u>	<u>69c</u>
R	Methyl	Phenyl	t-Butyl

- * Die Ergebnisse der Umsetzung von 64 mit den gegenüber den Lithiumacetylenen schwächer basischen Grignardverbindungen lassen annehmen, daß auch bei den Umsetzungen von 64 mit Lithiumacetylenen zunächst die Alkynyl-1-H-phosphane 69 entstehen, die dann aber basenkatalysiert zu den 3-H-Phosphaallenen 70 tautomerisieren.

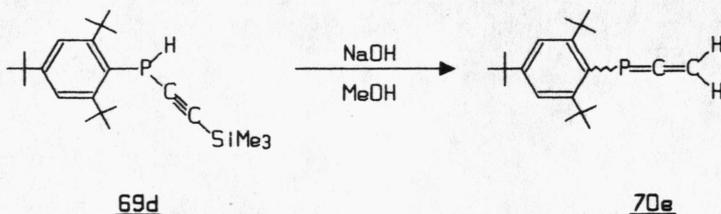
* Die Bildung der Allene 70 bzw. der Acetylene 69 ist, wie die Umsetzung von Monochlorphosphan 64 mit Lithium-tert.-butylacetylid 68c zeigt, nicht nur von der Basenstärke des Acetylids, sondern auch vom Lösungsmittel und damit von der Solvatation abhängig.

In THF liefert die Umsetzung von 64 mit 68c das Allen 70c, in Ether dagegen das Ethinyl-1-H-phosphan 69c.

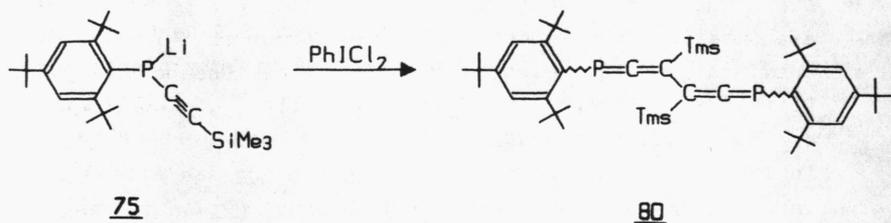
* Die Umsetzung von Lithium-trimethylsilylacetylid 68d mit 64 liefert sowohl in THF als auch in Ether das Ethinyl-1-H-phosphan 69d, das sich aber durch Methylithium in n-Hexan und "Quenchen" mit Wasser mit dem tautomeren Allen 70d äquilibrieren läßt.



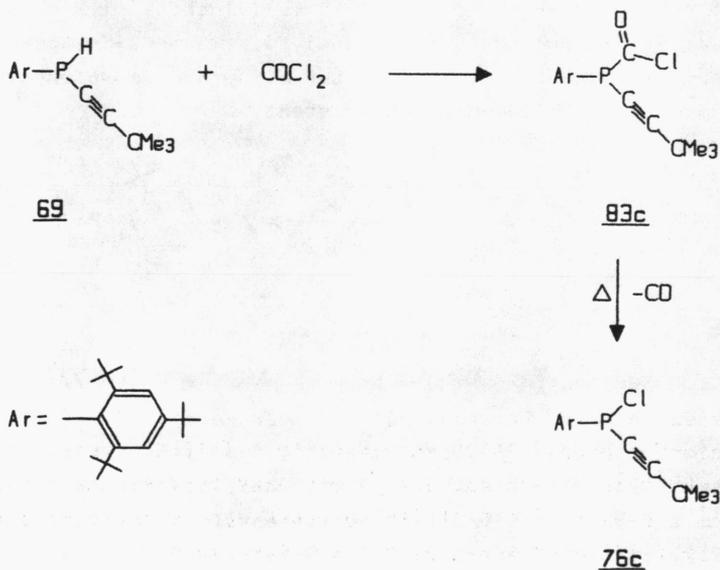
* Die Desilylierung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d mit Natronlauge und Methanol führt zum 3-H-Phosphaallen 70e, das auch aus 69d unter mildereren Reaktionsbedingungen mit KF/[18]-Krone-6 entsteht.



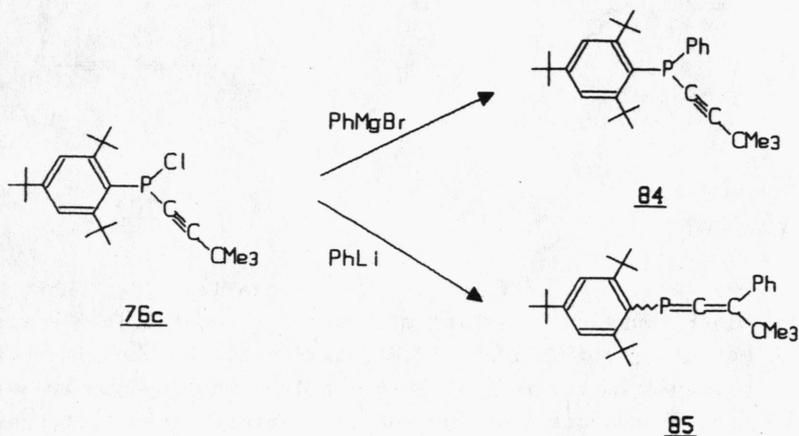
* Versuche zur Darstellung von Trimethylsilylethinyl-1-chlorphosphanen 76 durch Umsetzung des lithiierten Trimethylsilylethinylphosphans 75 mit Phenyljodidchlorid führen zum 1,6-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-3,4-bis(trimethylsilyl)-1,6-diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 80.



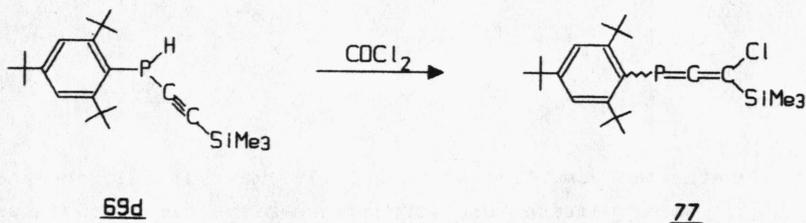
- * Bei der Addition von Brom an Alkynyl-1-H-phosphane 69 und anschließende HBr-Eliminierung wird lediglich 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 erhalten.
- * Ein Wasserstoff-Halogen-Austausch in den Alkynyl-1-H-phosphanen 69 mit Tetrachlorkohlenstoff und AIBN zu Alkynyl-1-chlorphosphanen gelingt nicht.
- * Bei der Umsetzung von tert. Butylethynyl-1-H-phosphan 69c mit Phosgen entsteht zunächst das Chlorkohlensäure-tert.-butylethynylphosphid 83c, das durch Erwärmung zum tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c decarboxyliert werden kann.



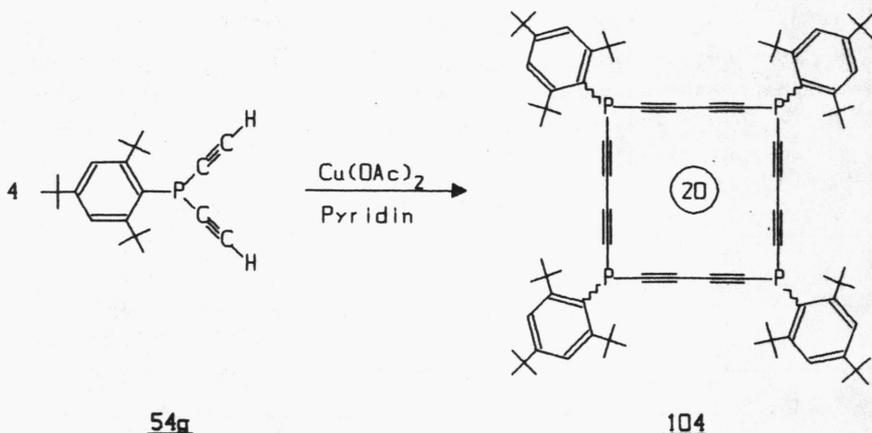
- * Die Reaktion von tert.-Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c mit Phenylmagnesiumbromid führt in einer S_N2 -Reaktion zum tert.-Butylethynyl-1-phenyl-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 84, während mit dem reaktiveren Phenyllithium in einer S_N2' -Reaktion das 3-Phenyl-3-tert.-butyl-phosphaallen 85 gebildet wird.



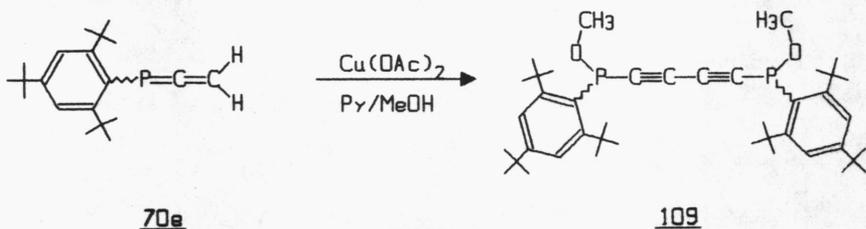
- * Die Umsetzung von Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 69d mit Phosgen liefert spontan das 3-Trimethylsilyl-3-chlorphosphaallen 77d.



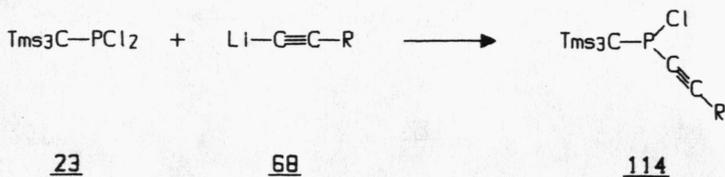
- * Die Kupplungsreaktion von Bis(ethynyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 54g nach der Eglinton-Variante (Kupfer(II)acetat in Pyridin) liefert nach den spektroskopischen Daten das Tetramere 104, ein 20-gliedriges Ringsystem.



- * Das 2,4,6-Tri-tert.butyl-3-H-phosphaallen 70e führt in einer Kupplungsreaktion mit Kupfer(II)acetat in Pyridin/Methanol zum 1,4-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenylmethoxyphosphino)butadiin 109. Der Kupplung von 70e zum 1,4-Bis-(phosphino)butadiin 108 muß sich sofort eine Weiterreaktion mit Methanol zu 109 angeschlossen haben.

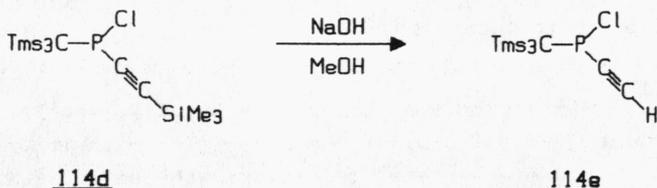


- * Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23, einem weiteren Dichlorphosphan mit einem sterisch extrem anspruchsvollem Substituenten mit zusätzlich stabilisierenden elektronischen Effekt, mit Lithiumacetylidlen führen in allen Fällen ausschließlich zu den Alkinyl-1-chlorphosphanen 114.



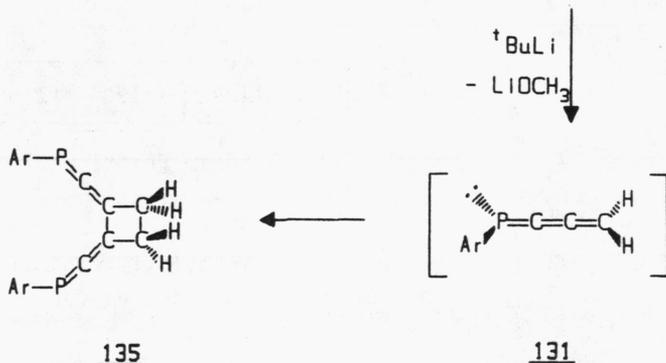
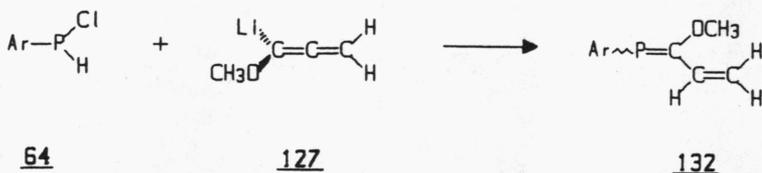
	<u>114a</u>	<u>114b</u>	<u>114c</u>	<u>114d</u>
R	Methyl	Phenyl	t-Butyl	SiMe ₃

- * Die Entsilylierung von Trimethylsilylethinyl-1-chlorphosphan 114d mit Natronlauge und Methanol führt überraschenderweise zum Ethinyl-1-chlorphosphan 114e.



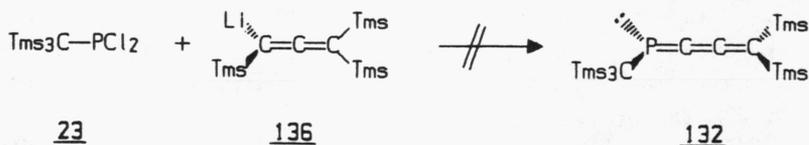
- * Die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 mit dem metallierten Methoxyallen 127 liefert das 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-2-methoxy-2-ethylen-1-phosphaallen 132, das durch Metallierung mit tert.BuLi und anschließender Eliminierung von Lithiummethanolat das dimere 1-Phosphabutatrien 135 liefert.

Die Bildung des 1,3-Bis(phosphaallenyl)cyclobutans 135 kann durch Dimerisierung des 1-Phosphabutatriens 131 in einer [2+2]-Cycloaddition mit Kopf-Kopf-Orientierung erklärt werden.

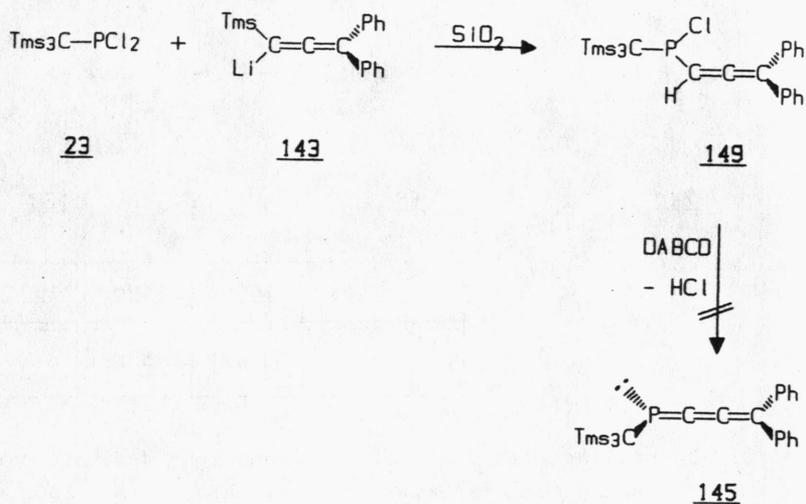


Ar=2,4,6-Tri-tert.butylphenyl

- * Bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)allen 136 wird das erwartete 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-phosphabuta-1,2,3-trien 132 nicht erhalten.

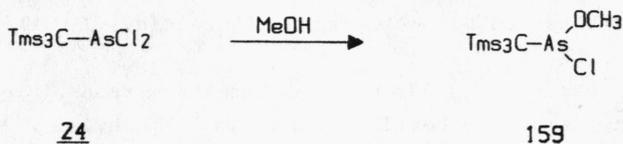


- * Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 reagiert mit 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenylallen 143 zum stabilen 1-Chlor-2-H-1-phosphabuta-2,3-dien 149. Eine HCl-Eliminierung von 149 mit DABCO zum 4,4-Diphenylphosphabutatrien 145 gelingt nicht.

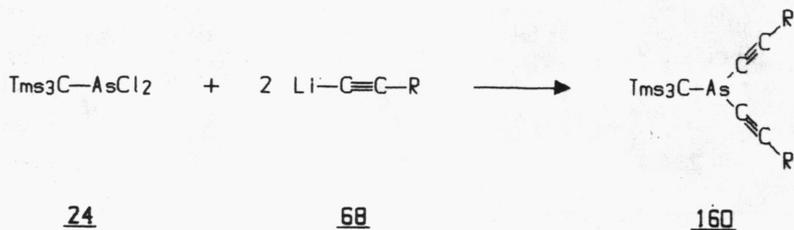


Ein zweiter Abschnitt der Arbeit beschreibt Untersuchungen zur Synthese von Arsakumulenen.

- * Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 reagiert in siedendem Methanol unter Austausch eines Chloratoms zum Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 159.

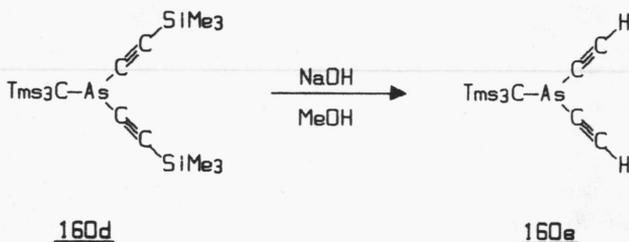


- * Bei der Umsetzung von Dichlorarsan 24 mit metallierten Acetylenen werden nicht die erwarteten Alkynyl-1-chlorarsane 153 gebildet, sondern ausschließlich die Bis(alkynyl)arsane 160.



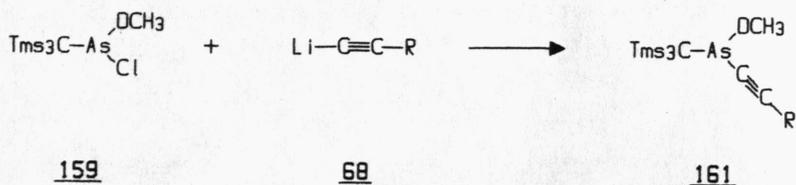
	<u>160a</u>	<u>160b</u>	<u>160c</u>	<u>160d</u>
R	Methyl	Phenyl	t-Butyl	SiMe ₃

- * Die Darstellung des Bis(ethinyl)arsans 160e gelingt durch Desilylierung von Bis(trimethylsilylethinyl)arsan 160a mit Natronlauge in Methanol.



- * Umsetzungen von Methoxychlorarsan 159 mit Lithiumacetylenen führen zu den entsprechenden Alkinyl-1-methoxyarsanen 161.

Die Darstellung des Ethinyl-1-methoxyarsans 161e gelingt auch hier durch Desilylierung von Trimethylsilylethinyl-1-methoxyarsan 161d mit Natronlauge.

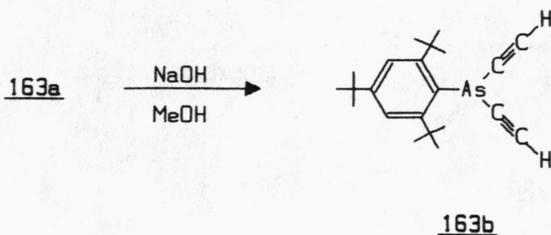
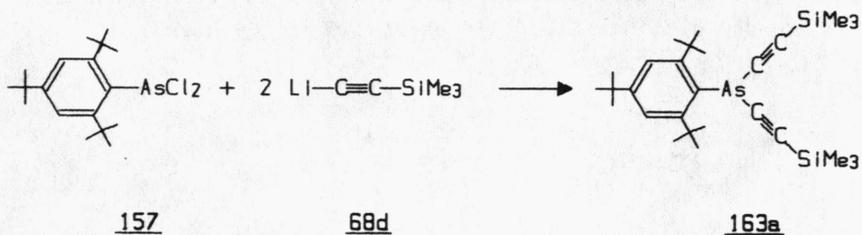


	<u>161b</u>	<u>161c</u>	<u>161d</u>	<u>161e</u>
R	Phenyl	t-Butyl	SiMe ₃	H

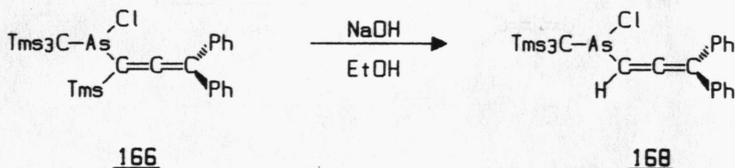
* Als weiteres, sterisch stark abgeschirmtes Dichlorarsan wurde das instabile 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan 157 dargestellt.

Auch hier führen die Umsetzungen mit Lithiumtrimethylsilylacetylid zu den stabilen Bis(alkinyl)arsanen 163.

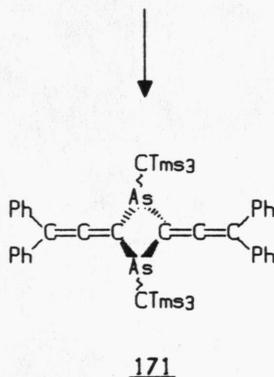
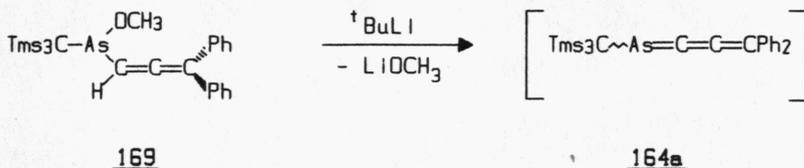
163a kann - analog den bisher bekannten Alkinylphosphanen und -arsanen - mit Methanol/Natronlauge zum Bis(ethinyl)-arsan 163b desilyliert werden.



- * Mit wässriger Natronlauge in Ethanol kann das 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166 zum 1-Chlor-2-H-4,4-diphenylarsabuta-2,3-dien 168 desilyliert werden.



- * Die Metallierung des allenischen Protons in 169 mit tert.-BuLi führt unter Eliminierung von Lithiummethanolat zum 1-Arsabutatrien 164a, das spontan zum 1,3-Diarsetan 171 dimerisiert.



C. Experimenteller Teil

I. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen (d.h. insbesondere metallorganische Verbindungen, Phosphane, etc.) wurden unter Reinststickstoff durchgeführt (nachgereinigter Stickstoff, aus dem Spuren von Sauerstoff mit einem BTS-Katalysator der Firma BASF und Feuchtigkeit an P_4O_{10} gebunden wurden).

Als Reaktionsgefäße dienten, falls nicht anders angegeben, Stickstoff- und Schlenkkölbchen (Kölbchen mit seitlichem Kapillarhahn), die vor jeder Reaktion mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült wurden. Die Reaktionsgefäße wurden mit Quecksilberventilen verschlossen.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach herkömmlichen Methoden gereinigt und getrocknet; das von uns verwendete Tetrahydrofuran (THF) wurde in einer Umlaufapparatur über Kalium vor Versuchsbeginn jeweils frisch destilliert.

Die chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgte an wassergekühlten Säulen (Säulentemperatur 10–15°C) unter Stickstoffatmosphäre. Als stationäre Phase wurde verwendet: Kieselgel 60, Akt. II–III (Merck 7734; 0.063–0.200 mm) mindestens 24 h bei 120°C/10⁻² Torr entwässert, entgast und mit Stickstoff gesättigt.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfolien (Fa. Merck, Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) verwendet.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in Kapillaren mit einer Schmelzpunktsapparatur Büchi SMP-10 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1–2°C/min bestimmt und sind unkorrigiert. Schmelzpunkte über 200°C wurden am Kupferblock (Bühler SP5) bestimmt.

II. Spektren und Analysen

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren wurde von Dr. T. Burgemeister an der Uni Regensburg an folgenden Geräten durchgeführt:

^1H -NMR-Spektren (60 MHz)	Varian T 60
	Varian EM 360 A
^1H -NMR-Spektren (250 MHz)	Bruker WM 250
^{13}C -NMR-Spektren (22.69 MHz)	Bruker WH 90
^{31}P -NMR-Spektren (101.25MHz)	Bruker WM 250

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Spektren in CDCl_3 mit Tetramethylsilan (TMS) als internem bzw. externem Standard, die ^{13}C -NMR-Spektren unter ^1H -Breitbandentkopplung mit TMS als internem bzw. externem Standard und die ^{31}P -NMR-Spektren ^1H -breitbandentkoppelt mit 85%-ige H_3PO_4 als externem Standard gemessen.

Die Auswertung erfolgte soweit möglich nach erster Ordnung. Angegeben werden die chemischen Verschiebungen δ [ppm], die Kopplungskonstanten J [Hz] und die Multiplizitäten der Signale, die wie folgt abgekürzt sind:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), breit (breite Bandenform).

Zur Aufnahme der IR- und UV-Spektren dienten folgende Geräte:

IR-Spektren: Beckmann Acculab 1 bzw. 3

UV-Spektren: Beckmann Spektrophotometer Modell 24

Die Aufnahme der Massenspektren wurde von den Herren Dr. K. Mayer, E. Fischer und J. Kiermeier an folgenden Geräten durchgeführt:

Varian MAT CH 5

Varian MAT 112 S

Varian MAT 311 A

Die Elementaranalysen der dargestellten Verbindungen (Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen) wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Frau I. Esprester durchgeführt.

III. Versuchsvorschriften

Versuch 1: Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert.butyl-benzol 53:

Zur Lösung von 50.0 g (0.20 mol) 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol (aus Ethanol umkristallisiert) in 700 ml Trimethylphosphat tropft man bei 60°C nach Zugabe von 3-5 g P_2O_5 48.0 g (0.30 mol) Brom ($d=3.119$) und rührt die Reaktionsmischung 18 h unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß bei 85°C. Die Lösung wird zur vollständigen Kristallisation weitere 3 h in der Kälte aufbewahrt, filtriert und das erhaltene Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1-Brom-2,4,6-tri-tert.butylbenzol als farblose Kristalle. Ausb. 42.29 g (65%), Schmp. 170°C (Lit. [56]: Ausb. 85%, Schmp. 171.5-173.5°C).

Versuch 2: Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18:

4.05 g (12.4 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert.butylbenzol 53 werden in 30 ml THF gelöst. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf -78°C werden 8.70 ml (13.9 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zuge tropft, 1.5 h gerührt und anschließend 2.41 ml (27.3 mol) PCl_3 (frisch destilliert) auf einmal zugeben (die Farbe schlägt kurz von gelb auf rot um) und langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Lithiumsalze liefert eine Umkristallisation des hellgelben Rohprodukts aus heißem Acetonitril 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyldichlorphosphan 18 als farblose Kristalle, Ausb. 3.19 g (74%), Schmp. 68-70°C.

Versuch 3: Darstellung von Bis(trimethylsilylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54a

Zur Lösung von 0.98 g (10.0 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Ether tropft man bei -50°C 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi,

und rührt noch 30 min. Diese Lösung tropft man langsam bei -78°C zu 3.58 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 20 ml Ether und läßt langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach Abfristen der Salze über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels, wird der bräunliche Rückstand an ausgeheiztem Kieselgel mit Petrolether (40/60) chromatographiert. Das Nebenprodukt, 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol, wird durch Sublimation bei $70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr im Kugelrohr entfernt. Durch Umkristallisation des gelben, kristallinen Rückstands aus Methanol erhält man Bis(trimethylsilylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54a als farblose Kristalle, Ausb. 1.19 g (72% bezogen auf eingesetztes Trimethylacetylen), Schmp. $105.5-106.5^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{PSi}_2$ (470.83)	ber. C 71.42 H 10.06
	gef. C 71.29 H 10.09

Versuch 4: Darstellung von Bis(phenylethynyl)-2,4,6-tri-tert.-butylphenylphosphan 54b

Zu einer Lösung von 0.51 g (5.00 mmol) frisch destilliertem Phenylacetylen in 10 ml THF tropft man bei 0°C 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m). Nach 2 h Reaktionszeit tropft man diese Lösung langsam bei -78°C zu 1.74 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 20 ml THF und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Nach dem Abfristen der Salze über Na_2SO_4 unter Schutzgas wird der braune, viskose Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40/60) (1:4) chromatographiert. Die Umkristallisation des gelben Rückstands aus Acetonitril liefert Bis(phenylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54b als hellgelbe Plättchen, Ausb. 1.17 g (49% bezogen auf eingesetztes Phenylacetylen), Schmp. $130-131^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{P}$ (478.66)	ber. C 85.31 H 8.21
	gef. C 85.20 H 8.28

Versuch 5: Darstellung des Bis(propinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphans 54c

Trockenes Propin wird in eine auf -78°C abgekühlte Heptanlösung (40 ml) einkondensiert. Dazu gibt man 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi mit einer Spritze auf einmal zu - es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der auch beim Erwärmen auf Raumtemperatur nicht in Lösung geht. Diese Suspension wird bei Raumtemperatur mit der Spritze zu einer Lösung von 3.47 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 20 ml THF gegeben, nach 4 h werden die ausgefallenen Salze abgetrennt und das Solvens abgezogen. Nach Chromatographie des rot-braunen, öligen Rückstands an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40/60) (1:3) und Umkristallisation aus Methanol erhält man Bis(propinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54c als farblose Kristalle, Ausb. 2.31 g (65% bezogen auf eingesetztes Acetylen), Schmp. $97-97.5^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{P}$ (354.52) ber. C 81.31 H 9.95
gef. C 81.10 H 10.01

Versuch 6: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Hexinylithium 46d

Bei -78°C tropft man zu 0.82 g (10.0 mmol) Hexin in 20 ml Hexan 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi und erwärmt schnell auf Raumtemperatur. Nach 1.5 h Reaktionszeit tropft man diese Lösung bei -78°C zu 3.47 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 20 ml THF und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie des braunen, hochviskosen Rückstands mit Methylenchlorid an Kieselgel erhält man ein gelb-oranges Öl, das weder durch Kristallisation noch durch Destillation (10^{-2} Torr) gereinigt werden konnte, aber das anhand der spektroskopischen Daten als Bis(hexinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54d identifiziert werden konnte, Ausb. 2.01 g (46% bezogen auf

eingesetztes Hexin).

Versuch 7: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Trimethylsilylbutadiinyl 46e

Zu einer Lösung von 1.94 g (10.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)butadiin 56 in 20 ml Ether tropft man bei Raumtemperatur 7.14 ml (10.0 mmol) MeLi (1.4 m in Ether), nach 2 h Reaktionszeit tropft man diese Lösung bei -78°C zu 3.47 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 20 ml THF und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit Ether erhält man ein luftempfindliches, gelb-oranges Öl, das nach längerem Stehenlassen kristallisiert. Eine Umkristallisation aus Ethanol liefert das Bis(trimethylsilylbutadiinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-phosphan 54e als farblose Kristalle, Schmp. $175.5-176.5^{\circ}\text{C}$, Ausb. 27% bezogen auf eingesetztes Acetylen 56.

Versuch 8: Darstellung von Bis(tert.butylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphosphan 54f

Die Metallierung von 0.82 g (10.0 mmol) tert.Butylacetylen in 5 ml THF erfolgt durch Umsetzung mit 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) bei -78°C innerhalb 30 min. Diese Lösung wird bei -78°C zu 1.73 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennen der Salze, Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) und Umkristallisation aus Ethanol erhält man als farblose Plättchen Bis(tert.butylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54f, Schmp. $107-108^{\circ}\text{C}$, Ausb. 1.66 g (76%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{P}$ (438.66) ber. C 82.14 H 10.80
 gef. C 81.89 H 10.79

Versuch 9: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Phenylethynylgrignard 57a

Aus 2.40 g (22.0 mmol) Ethylbromid in 10 ml THF und 0.52 g (21.0 mmol) Magnesium wird ein Ethylgrignard dargestellt. Zu 2.50 ml (\approx 5.00 mmol) der dargestellten Ethylmagnesiumbromid-lösung in 10 ml THF tropft man bei Raumtemperatur 0.51 g (5.00 mmol) Phenylacetylen in 2 ml THF, refluxiert 12 h und tropft dazu bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.74 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan, refluxiert wieder 3 h, trennt die Salze ab und chromatographiert an Kieselgel mit Benzol/PE (40/60) (1:4). Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhält man Bis(phenylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 40b als hellgelbe Kristalle, Ausb. 0.41 g (17% bezogen auf eingesetztes Acetylen), Schmp. 130-131°C.

Versuch 10: Umsetzung von Dichlorphosphan 18 mit tert. Butylethynylgrignard

Eine Lösung von 2.50 ml (\approx 5.00 mmol) des in Versuch 9 dargestellten Ethylgrignards in 5 ml THF wird unter Eiskühlung auf einmal mit 0.41 g (5.00 mmol) tert. Butylacetylen versetzt und 30 min im Wasserbad auf 50-55°C gehalten. Dieser Acetylen-grignard wird zu 1.74 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 30 ml THF getropft und 1 h auf 50°C erwärmt. Nach Abtrennen der Salze, Chromatographie an Kieselgel mit PE (40/60) und Umkristallisation aus Ethanol erhält man 1.57 g (71% bezogen auf eingesetztes Acetylen) Bis(tert.-butylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54f, farblose Kristalle, Schmp. 107-108°C.

Versuch 11: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 mit Ethynylmagnesiumbromid 57c

Eine Lösung von 2.50 ml (\approx 5.00 mmol) des in Versuch 9 dargestellten Ethylgrignards wird zu einer bei -78°C gesättigten

Lösung von Acetylen in 25 ml THF (ca. 10 min einleiten) getropft. Man leitet noch weitere 10 min Acetylen ein und tropft dann bei -78°C 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 10 ml THF zu, läßt langsam auf Raumtemperatur kommen, trennt die Salze ab und chromatographiert den dunklen, hochviskosen Rückstand an Kieselgel mit Benzol. Man erhält 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 (Ausb. 210 mg (17%)), 1,2-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 19 (Ausb. 0.14 g (9%)) und ein nicht identifizierbares Produkt (Ausb. 0.93 g).

Versuch 12: Darstellung von Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54g

Zu einer Lösung von 0.47 g (1.00 mmol) Bis(trimethylsilylethynyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54a in 20 ml Methanol und 10 ml Ether gibt man 5 ml 2N NaOH, rührt 30 sec sehr kräftig, schüttet sofort auf 50 ml 2N HCl und 20 ml Ether, trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßrige 3x mit je 10 ml Ether und trocknet die vereinigten Etherextrakte. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man Bis(ethinyl)-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 54g als farblose Kristalle, Ausb. 0.23 g (71%), Schmp. $91-92^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{P}$ (326.46) ber. C 80.94 H 9.57
 gef. C 80.55 H 9.70

Versuch 13: Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59

Zu einer Suspension von 0.45 g (12.0 mmol) LiAlH_4 in 70 ml Ether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 3.47 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 50 ml Ether, rührt nach vollständiger Zugabe 30 min bei Raumtemperatur und refluxiert anschließend 1 h. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0°C tropft man 6 ml Essigester zu, rührt 15 min und gibt langsam 8 ml Eiswasser zu. Nach mehrstündigem

Rühren bei Raumtemperatur ballt sich ein grauer Niederschlag zusammen. Die abdekantierte Etherphase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der leicht gelbliche Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 24 als farblose Nadeln, Ausb. 2.11 g (76%), Schmp. 159-161°C.

Versuch 14: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 mit n-BuLi und Abfangen mit Trimethylchlorsilan

Zu 1.39 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 in 20 ml Ether werden 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m) bei 0°C getropft und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser gelb-orangen Lösung des Monolithiumphosphids 58 wird bei -20°C ein Überschuß Trimethylchlorsilan (1.08 g (10.0 mmol)) in 5 ml Ether zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abfritten der Salze und Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man 1.74 g (98%) eines leicht gelblichen, zähen Öls, das als 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-trimethylsilylphosphan 65 identifiziert wurde. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet.

Versuch 15: Darstellung von 1-Brom-2-phenylacetylen 60a

2.04 g (20.0 mmol) Phenylacetylen in 10 ml Ether werden mit 12.5 ml (20.0 mmol) n-BuLi bei -78°C metalliert. Zu dieser Lösung wird bei -20°C 3.28 g (20.5 mmol) Brom ($d=3.119$) getropft und 2 h gerührt. Nach Zugabe von 7 ml H_2O bei 0°C wäscht man die Mischung 3x mit je 3 ml Kalkwasser und trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 . Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über eine Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (Vorsicht!! Halogenacetylene sind thermisch instabil und können sich explosionsartig zersetzen!!). Man erhält 1.64 g (45%) 1-Brom-2-phenylacetylen 60a als farblose Flüssigkeit, Sdp. 24-25°C, 0.1 Torr ($n_D^{20}=1.6056$).

Versuch 16: Umsetzung des Monolithiumphosphids 58 mit 1-Brom-2-phenylacetylen 60a

1.39 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 in 10 ml Ether werden mit 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi bei 0°C metalliert. Diese Lösung wird bei -78°C zu 0.91 g (5.00 mmol) 1-Brom-2-phenylacetylen 60a in 20 ml Ether getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abfristen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol erhält man ein gelbes, zähes Öl, aus dem nach Kugelrohrdestillation (90°C/0.01 Torr) 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 isoliert werden konnte. Weitere definierte Produkte konnten aus dem Rückstand nicht isoliert werden.

Versuch 17a: Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64

Zu 1.74 g (5.50 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 20 ml Benzol wird bei Raumtemperatur 0.60 g (5.50 mmol) Phenylsilan gegeben, langsam erwärmt und schließlich 6.5 h refluxiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels zeigen spektroskopische Untersuchungen, daß es sich hier um das nicht umgesetzte Dichlorphosphan 18 handelt.

Versuch 17b: Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64

Zu einer Lösung von 0.35 g (1.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 in 15 ml Benzol tropft man bei Raumtemperatur 0.30 g (1.00 mmol) Tributylstannan in 5 ml Benzol, erwärmt langsam und refluxiert schließlich 6 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann das 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 zurückgewonnen werden.

Versuch 17c: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 mit 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18

0.56 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 und 0.69 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorphosphan 18 werden ohne Lösungsmittel langsam schrittweise von Raumtemperatur auf 90°C erhitzt. Bis zu dieser Temperatur zeigen spektroskopische Untersuchungen keine Veränderungen, erst ab 90°C kann die Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 19 beobachtet werden.

Versuch 17d: Umsetzung von 1-Lithium-2,4,6-tri-tert.butylphenylphosphan 58 mit Hexachlorethan

Zu einer Lösung von 1.39 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59 tropft man bei Raumtemperatur 3.13 ml (5.00 mmol) MeLi (1.5 m in Ether), nach 1.5 h Reaktionszeit tropft man diese Lösung bei -78°C zu 1.19 g (5.00 mmol) Hexachlorethan in 10 ml Ether und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abtrennen der Salze und Abziehen des Solvens wird der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Man erhält Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)diphosphen 67 als farblose Kristalle, Ausb. 0.58 g (42%), Schmp. 155-157°C.

Versuch 17e: Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64

In eine trockene und mit Stickstoff gespülte Glasdruckflasche werden der Reihe nach 2.78 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphan 59, 40.0 ml (0.40 mol) CCl_4 (aufbewahrt über basischem Al_2O_3), 50 mg AIBN und eine kleine Spatelspitze K_2CO_3 gegeben. Es wird noch 30 min Stickstoff durchgeleitet. Die geschlossene Flasche wird in ein 90°C heißes Ölbad gestellt und 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten. Die mit gelben Schlieren verunreinigte Lösung wird über Na_2SO_4 abgefrit-

tet (klare, farblose Lösung). Nach Abrotieren des Lösungsmittels erhält man 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 als farbloses, kristallines Produkt, Ausb. 3.06 g (98%), Schmp. 105-112°C.

Versuch 18: Darstellung von 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-3-H-3-methylphosphaallen 70a

20 ml Hexan werden bei -78°C vorgelegt und unter Rühren wird ca. 3-5 min lang trockenes Propin eingeleitet. Anschließend werden 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) auf einmal zugegeben und 10 min bei -78°C weitergerührt. Zur Lösung von 3.12 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur die metallierte Acetylenlösung langsam zugetropft. Nach vierstündiger Reaktionszeit werden die Salze abgetrennt und der Rückstand an SiO₂ mit Petrolether (40/60) chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-3-H-3-methylphosphaallen 70a als farblose Kristalle, Ausb. 0.53 g (17%), Schmp. 69-70.5°C.

C ₂₁ H ₃₃ P (316.47)	ber. C 79.70 H 10.51
	gef. C 79.55 H 10.42

Versuch 19: Darstellung von 1-(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-3-H-3-phenylphosphaallen 70b

Zu 0.31 g (3.00 mmol) Phenylacetylen in 10 ml THF werden bei 0°C 1.88 ml (3.00 mmol) n-BuLi getropft und nach 2 h Reaktionszeit wird diese Lösung bei -78°C langsam zu 0.94 g (3.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 20 ml Hexan getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze wird der braune, ölige Rückstand an Kieselgel mit Ether chromatographiert. Durch Umkristallisation aus Acetonitril erhält man das 3-H-Phosphaallen 70b als orangegelbe Kristalle, Ausb. 0.41 g (37%), Schmp. 100-103°C.

$C_{26}H_{35}P$ (358.55) ber. C 82.50 H 9.32
 gef. C 81.73 H 9.24

Versuch 20: Darstellung von 1-(2,4,6-Tri-tert.butylphenyl)-3-H-3-tert.butylphosphaallen 70c

Eine Lösung von 0.41 g (5.00 mmol) tert. Butylacetylen in 5 ml THF wird zu 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m) in 5 ml THF bei $-78^{\circ}C$ getropft, nach 30-minütigem Rühren wird diese Lösung bei $-78^{\circ}C$ zu 1.56 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 10 ml THF getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze kann der gelbe ölige Rückstand durch Versetzen mit wenig Ethanol zur Kristallisation gebracht werden. Man erhält 0.62 g (35%) 3-H-Phosphaallen 70c als farblose Kristalle, Schmp. $86-87.5^{\circ}C$.

$C_{24}H_{39}P$ (358.55) ber. C 80.40 H 10.96
 gef. C 79.90 H 10.76

Versuch 21: Darstellung von tert. Butylethynyl-2,4,6-tri-tert-butylphenyl-1-H-phosphan 69c

6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi werden bei $-70^{\circ}C$ zu einer Lösung von 0.82 g (10.0 mmol) tert. Butylacetylen in 10 ml Ether getropft und 1 h in der Kälte gerührt. Nach raschem Erwärmen wird diese Lösung bei $-78^{\circ}C$ zu 3.12 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 20 ml Hexan und 10 ml Ether getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze, Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) erhält man ein gelbes Öl, das durch Umkristallisation aus Ethanol tert. Butylethynyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69c als farblose Kristalle liefert, Ausb. 1.08 g (30%), Schmp. $87-89^{\circ}C$.

$C_{24}H_{39}P$ (358.55) ber. C 80.40 H 10.96
 gef. C 79.88 H 10.89

Versuch 22: Darstellung des Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphans 69d

Zu einer Lösung von 0.49 g (5.00 mmol) Trimethylsilylacetylen in 5 ml Ether werden bei -50°C 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi langsam getropft und 30 min weitergerührt. Diese hellgelbe metallierte Lösung wird zu 1.56 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 20 ml Hexan bei -78°C getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abfritten der Salze wird der braune, ölige Rückstand an Kieselgel mit Petrolether (40/60) chromatographiert und der gelb-orangerückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d als farblose Kristalle, Ausb. 0.78 g (42%), Schmp. $91-93^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{PSi}$ (374.63)	ber. C 73.74 H 10.49
	gef. C 72.98 H 10.56

Versuch 23: Darstellung von Propinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69a

In eine Lösung von 2.50 ml (≈ 5.00 mmol) Ethylgrignard (Darstellung wie im Versuch 9) in 10 ml THF wird ca. 20 min Propin eingeleitet und solange weitergerührt bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist (ca. 20 min). Diese Grignardlösung tropft man bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.56 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 25 ml THF, trennt nach 1-stündiger Reaktionszeit die Salze ab, kristallisiert den gelben Rückstand aus Ethanol um und erhält 0.64 g (41%) Propinyl-1-H-phosphan 69a als farblose Kristalle, Schmp. $102.5-104^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{P}$ (316.47)	ber. C 79.70 H 10.51
	gef. C 78.83 H 10.36

Versuch 24: Darstellung von Phenylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69b

Zu einer Lösung von 2.50 ml (≈ 5.00 mmol) Ethylgrignard (Darstellung wie in Versuch 9) in 10 ml Ether wird unter Eiskühlung 0.51 g (5.00 mmol) Phenylacetylen getropft, 0.5 h refluxiert und über Nacht weitergerührt. Der Acetylengrignard wird auf 0°C abgekühlt und dazu eine Lösung von 1.56 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 10 ml Ether getropft. Die Reaktionsmischung wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und 30 min refluxiert. Nach Abfristen der Salze und Abziehen des Lösungsmittels wird an SiO_2 mit Ether chromatographiert. Durch Umkristallisation aus Acetonitril erhält man 0.31 g (43%) Phenylethinyl-1-H-phosphan 69b als gelbe Kristalle, Schmp. 91-93.5°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{P}$ (378.54) ber. C 82.50 H 9.32
 gef. C 82.05 H 9.27

Versuch 25: Darstellung des tert.Butylethinyl-2,4,6-tri-tert.-butylphenyl-1-H-phosphans 69c

Zu 2.50 ml (≈ 5.00 mmol) Ethylgrignard (Darstellung wie in Versuch 9) in 10 ml THF wird unter Eiskühlung auf einmal 0.41 g (5.00 mmol) tert.Butylacetylen gegeben und 30 min im Wasserbad bei 50-55°C gehalten. Dieser Acetylengrignard wird zu 1.56 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-1-chlorphosphan 64 in 25 ml THF getropft und 30 min auf 50°C erwärmt. Nach dem Abtrennen der Salze und Umkristallisation aus Ethanol erhält man 0.79 g (44%) tert.Butylethinyl-1-H-phosphan 69c als farblose Kristalle, Schmp. 88.5-90°C.

Versuch 26: Umsetzung von Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69d mit Methyllithium und anschließende Hydrolyse

Eine Lösung von 0.37 g (1.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69d in 10 ml Hexan wird bei -35°C mit 0.69 ml (1.00 mmol) Methyllithium (1.45 m) in 3 ml Hexan tropfenweise versetzt, wobei eine Gasentwicklung eintritt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur tropft man die tief-gelbe, metallierte Lösung schnell und unter heftigem Rühren in eine Lösung aus 5 ml Wasser und 10 ml Hexan. Nach Abtrennen der organischen Phase, Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Solvens wird der gelbliche Rückstand an Kieselgel mit Petrolether (40/60) chromatographiert und es können zwei Verbindungen im Verhältnis 1:5 isoliert werden. Die zweite Fraktion ist das Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d, die erste das tautomere 3-Trimethylsilyl-3-H-phosphaallen 70d, ein gelbliches, zähes Öl.

Versuch 27a: Darstellung des 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphaallens 70e

Zu einer Lösung von 0.37 g (1.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69d in 10 ml Methanol und 10 ml Ether gibt man auf einmal 2.50 ml (5.00 mmol) 2N NaOH, rührt 30 sec sehr kräftig und schüttet sofort auf 50 ml 2N HCl und 10 ml Ether. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige 3x mit je 10 ml Ether gewaschen und die vereinigten Etherextrakte über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphaallen 70e als farblose Kristalle, Ausb. 0.16 g (53%), Schmp. $119-121^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{P}$ (302.44) ber. C 79.43 H 10.33
 gef. C 78.68 H 10.28

Versuch 27b: Umsetzung des Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphans 69d mit Kaliumfluorid und [18]-Krone-6

Zu einer Lösung von 0.35 g (1.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-H-phosphan 69d in 10 ml Methanol und 5 ml Ether gibt man eine 1:1 Mischung von KF und [18]-Krone-6 (je \approx 50 mg). läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und refluxiert 1 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und vom nichtgelösten KF abgetrennt. Eine anschließende Umkristallisation aus Ethanol liefert 2,4,6-Tri-tert.butylphenyl-3-H-phosphaallen 70d als farblose Kristalle, Ausb. 0.11 g (38%), Schmp. 119-121°C.

Versuch 28a: Umsetzung von tert. Butylethinyl-1-lithiumphosphan 75 mit Hexachlorethan

Die Metallierung von 0.90 g (2.50 mmol) tert. Butylethinyl-1-H-phosphan 69c in 15 ml THF erfolgt bei -30°C durch Umsetzung mit 1.56 ml (2.50 mmol) n-BuLi. Zu dieser Lösung wird bei -30°C 0.60 g (2.50 mmol) Hexachlorethan in 20 ml THF getropft. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit PE (40/60) kann 3-tert. Butyl-3-H-phosphaallen 70c isoliert werden, Schmp. 86-87.5°C, Ausb. 440 mg (48%).

Versuch 28b: Umsetzung von Trimethylsilylethinyl-1-lithiumphosphan 75 mit Phenyljodidchlorid

Zu 0.87 g (2.50 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d in 15 ml THF tropft man bei -30°C 1.56 ml (2.50 mmol) n-BuLi und rührt 1 h. Die Lösung des lithiierten Trimethylsilylethinylphosphan 75b wird bei -20°C zur Suspension von 0.69 g (2.50 mmol) Phenyljodidchlorid in 10 ml Benzol getropft und langsam erwärmt. Nach Abfritten der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit PE (40/60) erhält man neben 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 (250 mg (41%)) einen gelblich öligen Rückstand, der aus

Ethanol umkristallisiert 1,6-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-3,3-bis-(trimethylsilyl)-1,6-diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 80 liefert, Schmp. ab 131°C (Zers.), Ausb. 55 mg (6%).

Versuch 29: Umsetzung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d mit Brom

Zu 1.04 g (3.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 69d in 20 ml CCl_4 werden bei -20°C 0.24 g (3.00 mmol) Brom in 5 ml CCl_4 zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Ethanol konnten 0.49 g (66%) 1,3,5-Tri-tert.butylbenzol 52 isoliert werden.

Versuch 30a: Versuch zur Darstellung von tert. Butylethinyl-1-chlorphosphan 76c

0.36 g (1.00 mmol) tert. Butylethinyl-1-H-phosphan 69c werden mit einem Überschuß CCl_4 (5 ml) und einer Spatelspitze AIBN versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 1.5 h kann das Edukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch nach weiteren 3 h kann nur das Edukt 69c quantitativ isoliert werden.

Versuch 30b: Umsetzung von tert. Butylethinyl-1-H-phosphan 69c mit Phosgen

Zu 0.36 g (1.00 mmol) tert. Butylethinyl-1-H-phosphan 69c in 15 ml Toluol spritzt man bei 0°C 1.50 ml 50%-ige Phosgenlösung (trockenes Phosgen einkondensiert in Toluol) und rührt 30 min bei 0°C. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum kann Chlorkohlensäure-tert. butylethinylphosphid 83c quantitativ isoliert werden, Schmp. 62-64.5°C.

Versuch 30c: Darstellung des Tert.butylethynyl-1-chlorphosphans 76c

Das im Versuch 30b dargestellte Chlorkohlensäure-tert.butylethynylphosphid 83c wird ohne Lösungsmittel auf ca. 65°C erwärmt, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach ca. 4 h ist die anfangs geschmolzene Reaktionsmischung wieder erstarrt und es kann quantitativ tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c isoliert werden, Schmp. 81-83°C.

Versuch 31: Umsetzung von tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c mit Phenylmagnesiumbromid

Zu 0.98 g (2.50 mmol) tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c in 15 ml THF wird unter Eiskühlung 2.00 ml (2.50 mmol) Phenylmagnesiumbromid (≈ 1.25 m in THF) getropft und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Salze und Umkristallisation aus Ethanol kann tert. Butylethynyl-1-phenyl-2,4,6-tri-tert. butylphenylphosphan 84 isoliert werden, Schmp. 123-125°C, Ausb. 240 mg (22%).

Versuch 32: Umsetzung von tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 76c mit Phenyllithium

0.96 g (2.40 mmol) Tert. butylethynyl-1-chlorphosphan 76c in 15 ml THF werden bei -78°C tropfenweise mit 1.20 ml (2.40 mmol) Phenyllithium (2 m in Benzol/Ether) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abfritten der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit PE (40/60) erhält man neben 1,3,5-Tri-tert. butylbenzol 52 (180 mg (30%)), 3-tert. Butyl-3-phenyl-1-(2,4,6-tri-tert. butylphenyl)phosphaallen 85 als gelbliches Öl, Ausb. 210 mg (19%).

Versuch 35: Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphospha-
allen 54e mit Kupfer(II)acetat in Pyridin

Zu einer Lösung von 2.60 g (13.0 mmol) Kupfer(II)acetat in 50 ml Pyridin (hellblaue Lösung) tropft man bei Raumtemperatur die Lösung von 0.60 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tri-tert.butylphenylphosphaallen 54e in 10 ml Pyridin und 5 ml Methanol, erhitzt 3 h auf 60°C und läßt langsam abkühlen (dunkelgrüne Reaktionsmischung). Nach Abdestillieren des Pyridins wird der Rückstand in 30 ml Benzol aufgenommen, die Salze über 2 cm SiO₂-Schicht abgefrittet und anschließend an Kieselgel mit Benzol chromatographiert (gelbe Bande). Der bräunlich gelbe Rückstand wird aus Benzol/Ethanol umkristallisiert und man erhält 150 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 196–197°C (Zers.), die als 1,4-Bis(2,4,6-tri-tert.butylphenyl-1-methoxy-phosphino)butadiin 109 identifiziert werden können, Ausb. 23%.

C₄₂H₆₄P₂O₂ (662.92) ber. C 76.10 H 9.73
gef. C 75.12 H 9.53

Versuch 36: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23

5.81 g (25.0 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan 113 in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 21.0 ml (25.0 mmol) MeLi (1.5 m in Ether) versetzt und 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die gelbe, metallierte Lösung tropft man dann langsam zur Lösung von 4.72 g (26.0 mmol) PCl₃ in 15 ml THF und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Wiederaufnahme in 70 ml Petrolether (40/60) und Abfritten der Salze wird der leicht gelbliche Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 2.7 g (32%) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23, farblose Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.).

Versuch 37: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit 1-Lithiummethylacetylid 68a

Trockenes Propin wird in eine auf -78°C abgekühlte Heptanlösung (40 ml) einkondensiert; dazu gibt man 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) mit der Spritze auf einmal. Die entstandene Suspension wird bei -78°C zu einer Lösung von 1.66 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) erhält man 0.89 g (53% bezogen auf eingesetztes Dichlorphosphan) wachsartiges, farbloses Propinyl-tris(trimethylsilyl)-methyl-1-chlorphosphan 114a, Schmp. 92°C (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{PClSi}_3$ (337.02)	ber.	C 46.33	H 8.97
	gef.	C 46.21	H 9.06

Versuch 38: Darstellung von Phenylethynyltris(trimethylsilyl)-methyl-1-chlorphosphan 114b

Zu 1.02 g (10.0 mmol) Phenylacetylen in 20 ml THF tropft man bei Raumtemperatur 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m); nach 2 h Reaktionszeit tropft man diese Lösung bei -78°C zu 1.66 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 in 20 ml THF und läßt über Nacht erwärmen. Nach Abtrennen der Salze, Chromatographie an SiO_2 mit PE (40/60) und Umkristallisation aus Acetonitril erhält man das Bis(phenylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114b als farblose Nadeln mit Schmp. $117-119^{\circ}\text{C}$ in 0.94 g (47% bezogen auf eingesetztes Dichlorphosphan) Ausb.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{PClSi}_3$ (399.14)	ber.	C 54.17	H 8.08
	gef.	C 53.99	H 8.04

Versuch 39: Darstellung von tert.-Butylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114c

3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) in 10 ml THF bei -78°C vorlegen, 0.41 g (5.00 mmol) tert.-Butylacetylen in 5 ml THF zutropfen und 1/2 h rühren. Diese Lösung wird bei -78°C zu 1.67 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 in 10 ml THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) erhält man 0.65 g (34%) tert.-Butylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114c als farbloses Öl, das in der Kälte langsam kristallisiert, Schmp. $47.5-49^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{PClSi}_3$ (379.15)	ber.	C 50.67	H 9.57
	gef.	C 50.87	H 9.59

Versuch 40: Darstellung von Trimethylsilylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114d

0.25 g (2.50 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Ether werden bei -50°C mit 1.56 ml (2.50 mmol) n-BuLi (1.6 m) versetzt, nach 30 min läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und tropft bei -78°C zu 0.83 g (2.50 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 in 15 ml THF, läßt wieder auf Raumtemperatur erwärmen, trennt die Salze ab und chromatographiert an Kieselgel mit PE (40/60). Man erhält 0.41 g (44%) Trimethylsilylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114d als gelbliches Öl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{PClSi}_4$ (395.22)	ber.	C 45.59	H 9.18
	gef.	C 45.38	H 9.13

Versuch 41: Darstellung von Ethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114e

Zu einer Lösung von 0.47 g (1.20 mmol) Trimethylsilylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114d in 10 ml Methanol und 10 ml Ether gibt man auf einmal 3.20 ml (6.00 mmol) 2N NaOH, rührt 30 sec sehr kräftig und schüttet sofort auf 50 ml 2N HCl, überschichtet mit 20 ml Ether. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase 3x mit je 10 ml Ether gewaschen und die vereinigten Etherextrakte über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Solvens wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 0.30 g (77%) Ethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114e als farblose Kristalle, Schmp. 112°C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{PClSi}_3$ (323.04)	ber.	C 44.62	H 8.74
	gef.	C 44.08	H 8.31

Versuch 42a: Umsetzung von Phenylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114b mit Phenyllithium

0.60 g (1.50 mmol) Phenylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114b in 15 ml THF werden bei -35°C mit 0.75 ml (1.50 mmol) Phenyllithium (2 m in Benzol/Ether) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (dunkelgrüne Lösung). Nach Abfritten der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrol-ether (40/60)/Benzol (20:1) erhält man quantitativ das Phenylethinyl-1-chlorphosphan 114b zurück.

Versuch 42b: Umsetzung von tert.-Butylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114c mit Phenyllithium

0.38 g (1.00 mmol) tert.-Butylethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114c in 10 ml THF werden bei -30°C mit 0.50 ml (1.00 mmol) PhLi (2 m) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze und chromatographischer Auf-

arbeitung (SiO_2/PE (40/60)) konnte das Edukt 114c quantitativ zurückgewonnen werden.

Versuch 43: Umsetzung von Phenylethynyl-tris(trimethylsilyl)-methyl-1-chlorphosphan 114b mit Aluminiumchlorid

0.40 g (1.00 mmol) Phenylethynyl-1-chlorphosphan 114b in 10 ml CS_2 werden bei Raumtemperatur mit 0.10 mmol (≈ 20 mg) AlCl_3 versetzt. Nach 1.5 h Rühren wird die rote Mischung mit 10 ml Wasser hydrolysiert, die organ. Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Chromatographie an SiO_2 mit PE/Benzol (4:1) liefert 0.10 g (34%) Bis(trimethylsilyl)methylen-phenylethynylphosphan 116b als schwach gelbes Öl.

Versuch 44: Umsetzung von tert. Butylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114c mit AlCl_3

Zu einer Lösung von 0.38 g (1.00 mmol) tert. Butylethynyl-1-chlorphosphan 114c in 10 ml CS_2 gibt man 0.10 mmol (ca. 20 mg) AlCl_3 und rührt 1.5 h bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse der orange-roten Reaktionsmischung mit 20 ml H_2O wird die abgetrennte und getrocknete organ. Phase an Kieselgel mit PE/Benzol (4:1) chromatographiert. Man erhält in 40% Ausb. das tert. Butylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-chlorphosphan 114c zurück.

Versuch 45: Darstellung von 3-Methoxy-propin-1 129

28.0 g (0.50 mol) Propargylalkohol 128 in 22 ml H_2O und 55.0 g 50%-ige NaOH lösen und auf 40°C erwärmen. Dazu unter Rühren langsam 37.5 g (0.30 mol) Dimethylsulfat ($d=1.333$) tropfen und Temperatur 2 h bei $50-60^\circ\text{C}$ halten. Das Rohprodukt vom farblosen Niederschlag abdestillieren, über Na_2SO_4 trocknen und anschließend fraktionierend destillieren. Man erhält 22.1 g (65%) Methylpropargylether 129, Sdp. $60-61^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1.3972$.

Ethylbromid in 100 ml Ether) tropft man 11.0 g (98.0 mmol) 3-Trimethylsilyl-1-propin 141 in 60 ml Ether und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Der durch Umgrignardierung entstandene Acetylengrignard wird langsam zu 11.6 g (107 mmol) Trimethylchlor-silan in 100 ml Ether getropft und 3 h refluxiert. Nach Stehenlassen über Nacht werden die Salze abgefrittet, die Etherphase zweimal mit gesättigter, wäßriger NH_4Cl -Lösung ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile bis ca. 70°C wird der verbleibende Rückstand im schwachen Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1-propin 142 bei $68-69^\circ\text{C}/48$ Torr als farbloses bis schwach rosa gefärbtes Öl, Ausb. 48-55%.

Versuch 51: Umsetzung von 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)-allen 136 mit Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23

0.93 g (5.00 mmol) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1-propin 142 in 20 ml THF werden bei 0°C mit 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung von 136 wird dann bei -78°C zu 1.67 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 in 20 ml THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Petrolether (40/60) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abgetrennt. Durch mehrmalige Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) läßt sich eine gelb-orange ölige Verbindung isolieren, die aber nicht identifiziert werden kann.

Versuch 52a: Darstellung von 1-Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropin 146

Zu einer aus 3.00 g (120 mmol) Magnesium und 15.4 g (140 mmol) Ethylbromid in 60 ml THF dargestellten Grignardlösung tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 15 min eine Lösung von 10.0 g

(102 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml THF, rührt noch 15 min und erhitzt dann 1 h zum Sieden. Zur erkalteten Lösung gibt man 600 mg Cu(I)Cl und rührt 1 h bei Raumtemperatur. In der Siedehitze tropft man dann 24.0 g (97.1 mmol) Diphenylbrommethan 148 in 30 ml THF zu, hält noch 30 min am Sieden und rührt 18 h bei Raumtemperatur. Man hydrolysiert vorsichtig mit NH_4Cl -gesättigtem Eiswasser, schüttelt mit Ether aus, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das 1-Trimethylsilyl-3,3-diphenyllallen 146 als viskoses, farbloses Öl bei $92-94^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr in 17.0 g (46%) Ausb.

Versuch 52b: Darstellung von Diphenylbrommethan 148

Zu 37.0 g (200 mmol) Diphenylcarbinol in 100 ml CCl_4 werden 27.0 g (100 mmol) PBr_3 in 30 ml CCl_4 getropft und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach weiteren 4 h bei $50-60^\circ\text{C}$ wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Petrolether (40/60) aufgenommen, vom Unlöslichen abdekantiert und die organ. Phase über $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit PE (40/60) kristallisiert das Diphenylbrommethan 148 in der Kälte aus, Ausb. 46.9 g (95%).

Versuch 53: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 mit 1-Lithium-1-trimethylsilyl-3,3-diphenyllallen 143

Zur Lösung von 1.32 g (5.00 mmol) 1-Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropin 146 in 10 ml THF wird bei 20°C 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi getropft und 1 h zum Sieden erhitzt. Die entstandene grüne Lösung wird bei -78°C zu 1.67 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 23 in 15 ml THF getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, rotiert das Solvens ab, nimmt den Rückstand in PE (40/60) auf und trennt die unlöslichen Bestandteile ab. Nach mehrmaliger Chromatographie an SiO_2 mit PE/Benzol (4:1) kann ≈ 50 mg (2%) gelbes öliges 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-dien 149 isoliert werden.

Versuch 54: Umsetzung von 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-dien 149 mit DABCO

Zu 120 mg (0.24 mmol) 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-phosphabuta-2,3-dien 149 in 20 ml Ether gibt man einen Überschuß (≈ 200 mg) 1,4-Diazo-[2,2,2]-bicyclooctan (DABCO) und läßt bei Raumtemperatur 15 h rühren. Nach Filtration des ausgefallenen Niederschlags und chromatographischer Aufarbeitung an SiO_2 mit PE (40/60) erhält man das Edukt 149 nahezu quantitativ zurück.

Versuch 55: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159

5.82 g (25.0 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan 113 in 40 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 17.3 ml (25.0 mmol) MeLi (1.45 m in Ether) versetzt und 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die gelbe, metallorganische Lösung tropft man dann langsam bei Raumtemperatur zur Lösung von 4.72 g (26.0 mmol) Arsenrichlorid in 10 ml THF und rührt 24 h. Nach Abdestillation des Lösungsmittels, Wiederaufnahme des Rückstands in ca. 80 ml Petrolether (40/60) und Abfrühen der Salze erhält man ein orange-braunes, öliges Rohprodukt, das aus Methanol umkristallisiert farblose Kristalle liefert. Man kann 5.36 g (57%) Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159 isolieren, Schmp. ab 189°C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{AsClOSi}_3$ (372.99)	ber.	C 35.42	H 8.11
	gef.	C 35.07	H 8.02

Versuch 56: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24

Zu 5.82 g (25.0 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan 113 in 40 ml THF tropft man bei Raumtemperatur 17.3 ml (25.0 mmol) MeLi (1.45 m in Ether) und refluxiert anschließend 14 h. Die metallorganische Lösung tropft man langsam zu 4.72 g (26.0

mmol) Arsentrichlorid in 10 ml THF und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Wiederaufnahme in Petrolether (40/60) und Abfritten der Salze erhält man einen orange-braunen, öligen Rückstand, der aus Benzol/Acetonitril umkristallisiert farblose Kristalle liefert. Man erhält 5.94 g (63%) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24, Schmp. 209–211°C.

$C_{10}H_{27}AsCl_2Si_3$ (377.41) ber. C 31.82 H 7.21
gef. C 31.47 H 7.37

Versuch 57: Darstellung von Bis(propinyl)-tris(trimethylsilyl)-methylarsan 160a

Trockenes Propin wird in eine auf $-78^\circ C$ abgekühlte Heptanlösung (30 ml) einkondensiert; dazu gibt man auf einmal 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) und rührt 1/2 h. Die entstandene Suspension wird dann bei $-78^\circ C$ zu einer Lösung von 1.89 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in 15 ml THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40/60) erhält man 0.57 g (59% bezogen auf eingesetztes Acetylen) Bis(propinyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160a als farblose Nadeln, Schmp. 70–71.5°C.

$C_{16}H_{33}AsSi_3$ (384.62) ber. C 49.97 H 8.65
gef. C 49.77 H 8.93

Versuch 58: Darstellung von Bis(phenylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160b

0.51 g (5.00 mmol) Phenylacetylen in 10 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) versetzt und 2 h gerührt. Diese metallorganische Lösung tropft man bei $-78^\circ C$ zu 1.89 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in 10 ml THF und erwärmt auf Raumtempe-

ratur. Die Salze werden über Na_2SO_4 abgefrittet, der Rückstand an SiO_2 mit PE (40/60)/Benzol (4:1) chromatographiert und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 0.73 g (57% bezogen auf eingesetztes Acetylen) Bis(phenylethynyl)arsan 160b als farblose Kristalle, Schmp. 79–81°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{AsSi}_3$ (508.76) ber. C 61.38 H 7.33
gef. C 61.68 H 7.46

Versuch 59: Darstellung von Bis(tert.butylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160c

6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m) in 10 ml THF bei -78°C vorlegen, 0.82 g (10.0 mmol) tert. Butylacetylen in 5 ml THF zutropfen und 1/2 h rühren. Diese Lösung tropft man bei -78°C zu 1.89 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in 10 ml THF und läßt langsam erwärmen. Nach Abtrennen der Lithiumsalze wird das gelbe Öl im rotierenden Kugelrohr (80°C/10⁻² Torr) destilliert. Man erhält ein leicht gelbliches Öl, das nach Chromatographie an SiO_2 mit PE (40/60) 1.31 g (56%) farblos kristallines Bis(tert.butylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160c liefert, Schmp. 52.5–54°C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{AsSi}_3$ (468.79) ber. C 56.37 H 9.68
gef. C 56.09 H 9.42

Versuch 60: Darstellung von Bis(trimethylsilylethynyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160d

Zu 0.98 g (10.0 mmol) Trimethylsilylacetylen in 15 ml Ether werden bei -50°C 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) getropft; nach 1/2 h Rühren tropft man diese Lösung bei -78°C zu 1.89 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in 10 ml Ether und erwärmt langsam. Nach Abtrennen der Salze und Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60) erhält man 1.36 g (54%) Bis(trimethylsilylethynyl)-tris(trimethylsi-

lyl)methylarsan 160d als farbloses Öl, das in der Kälte langsam farblos kristallisiert, Schmp. 40-41.5°C.

$C_{20}H_{45}AsSi_5$ (500.93) ber. C 47.95 H 9.06
gef. C 47.72 H 8.98

Versuch 61: Darstellung von Bis(ethinyl)-tris(trimethylsilyl)-methylarsan 160e

Zu einer Lösung von 1.11 g (2.22 mmol) Bis(trimethylsilyl-ethinyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160d in 25 ml Methanol und 10 ml Ether gibt man auf einmal 12.0 ml NaOH (2N), rührt 30 sec sehr kräftig und schüttet sofort auf 100 ml HCl (2N), überschichtet mit 40 ml Ether. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige 3x mit je 20 ml Ether gewaschen und die vereinigten Etherextrakte über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein gelbliches Öl, das im rotierenden Kugelrohr (100°C/10⁻² Torr) destilliert wird. Man erhält 320 mg (40%) Bis(ethinyl)-tris(trimethylsilyl)methylarsan 160e als farbloses Öl.

$C_{14}H_{29}AsSi_3$ (356.56) ber. C 47.16 H 8.20
gef. C 47.59 H 8.01

Versuch 62: Darstellung von Phenylethinyl-tris(trimethylsilyl)-methyl-1-methoxyarsan 161b

Zu 0.51 g (5.00 mmol) Phenylacetylen in 10 ml THF werden bei 20°C 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi getropft und 2 h gerührt. Die Lösung tropft man bei -78°C zu 1.86 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159 in 10 ml THF und erwärmt langsam. Nach Abfritten der Salze und Umkristallisation aus Acetonitril erhält man 1.46 g (67%) Phenylethinyl-1-methoxyarsan 161b als farblose Nadeln, Schmp. 58-60°C.

$C_{19}H_{35}AsOSi_3$ (438.67) ber. C 52.02 H 8.04
gef. C 51.52 H 7.97

Versuch 63: Darstellung von tert.-Butylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161c

Zu einer Lösung von 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) in 10 ml THF werden 0.41 g (5.00 mmol) tert.-Butylacetylen in 5 ml THF getropft und 1/2 h gerührt. Anschließend tropft man diese Lösung bei $-78^{\circ}C$ zu 1.86 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159 in 10 ml THF und erwärmt langsam. Nach Abtrennen der Salze destilliert man den gelben, öligen Rückstand im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) bei $95-99^{\circ}C$. Man erhält 1.85 g (88%) tert.-Butylethynyl-1-methoxyarsan 161c als farbloses Öl.

$C_{17}H_{39}AsOSi_3$ (418.68) ber. C 48.77 H 9.39
gef. C 48.57 H 9.28

Versuch 64: Darstellung von Trimethylsilylethynyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161d

0.49 g (5.00 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Ether werden bei $-50^{\circ}C$ mit 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi versetzt; nach 30 min läßt man erwärmen und tropft bei $-78^{\circ}C$ zu 1.86 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159 in 10 ml Ether, läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, frittet die Salze ab und destilliert den gelblich öligen Rückstand im rotierenden Kugelrohr ($120-125^{\circ}C/10^{-2}$ Torr). Man erhält 1.93 g (89%) Trimethylsilylethynyl-1-methoxyarsan 161d als farbloses Öl, das sich selbst unter Schutzgas langsam zersetzt und eine rosa Farbe erhält.

$C_{16}H_{39}AsOSi_4$ (434.75) ber. C 44.20 H 9.04
gef. C 43.93 H 8.99

Versuch 65: Darstellung von Ethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-
1-methoxyarsan 161e

Eine Lösung von 1.09 g (2.50 mmol) Trimethylsilylethinyl-tris-(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161d werden mit 6.50 ml (13.0 mmol) NaOH (2N) versetzt, 30 sec kräftig gerührt und auf 100 ml HCl (2N) und 20 ml Ether geschüttet; die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige 3x mit je 15 ml Ether ausgeschüttelt; die vereinigten Etherextrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels erhält man einen gelben, kristallinen Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert 0.70 g (77%) Ethinyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxyarsan 161e als farblose Kristalle, Schmp. ab 102°C (Zers.).

C₁₃H₃₁AsOSi₃ (362.57) ber. C 43.07 H 8.62
gef. C 42.79 H 8.47

Versuch 66: Darstellung von 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlor-
arsan 157

4.89 g (15.0 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert.butylbenzol 53 werden unter Stickstoffschutzgas in 50 ml THF gelöst. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf -78°C werden 9.38 ml (15.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zugetropft, 1.5 h gerührt und anschließend 2.72 g (15.0 mmol) Arsen-trichlorid (d=2.16) zuge-
tropft (die Reaktionsmischung färbt sich grün; bei Temperaturen oberhalb -30°C kommt es zur Zersetzung und Braunfärbung). Alle Reinigungsschritte werden bei -35°C durchgeführt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Aufnehmen in n-Pentan und Abtrennen der Salze wird das grüne Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Man isoliert 1.35 g (23%) 2,4,6-Tri-tert.butylphenyldichlorarsan 157 als farblose bis -30°C stabile Kristalle.

Versuch 69: Darstellung von 1-Chlor-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166

Eine Lösung von 1.32 g (5.00 mmol) 1-Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropin 146 in 10 ml THF wird bei 20°C zu 3.13 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) getropft und 1 h zum Sieden erhitzt. Die entstandene grüne Lösung wird bei -78°C langsam zu 1.88 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in 15 ml THF getropft. Nach beendeter Zugabe erwärmt man unter Rühren langsam auf Raumtemperatur, rotiert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Petrolether (40/60) auf und trennt die unlöslichen Bestandteile ab. Nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (40/60) und Umkristallisation aus wenig Ethanol erhält man 1.53 g (51%) 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166 als gelbliche Kristalle, Schmp. 101-102.5°C.

$C_{28}H_{46}AsClSi_4$ (605.40) ber. C 55.55 H 7.66
gef. C 55.20 H 7.59

Versuch 70a,b,c: Versuche zur Darstellung von 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-1,2,3-trien 141a

a) durch Erhitzen von 1-Chlor-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 166

0.61 g (1.00 mmol) 166 werden ohne Lösungsmittel erwärmt bis die ganze Substanz geschmolzen ist (ca. 105-110°C) und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen konnte das Allen 166 quantitativ zurückgewonnen werden.

Auch nach mehrstündigem Refluxieren (4 h) von 0.61 g (1.00 mmol) 166 in 15 ml Toluol kann nur das Edukt quantitativ zurückgewonnen werden.

b) durch Umsetzung von 166 mit TBAF

1.08 g (1.78 mmol) 166 in 15 ml Toluol werden mit 1.64 g (1.80 mmol) TBAF (auf Kieselgel 1.1 mmol/g) versetzt. Nach 1.5-stündigem Refluxieren, Abtrennen des Kieselgels und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol erhält man ein orangebraunes, öliges Produktgemisch, das nicht identifiziert werden kann.

Auch bei Verwendung einer Lösung von TBAF (1 m in THF) können nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte isoliert werden.

c) durch Umsetzung von 166 mit KF/[18]-Krone-6

0.61 g (1.00 mmol) 166 in 15 ml Methanol und 10 ml Ether werden mit ca. 100 mg [18]-Krone-6 und ca. 100 mg KF versetzt. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und Chromatographie an Kieselgel mit PE(40/60)/Benzol (4:1) können wiederum nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte isoliert werden.

Versuch 71: Darstellung von 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 169

Eine Lösung von 0.61 g (1.00 mmol) 166 in 20 ml Methanol und 15 ml Ether wird mit 2.50 ml (5.00 mmol) 2N NaOH versetzt, 30 sec gerührt und sofort auf 40 ml 2N HCl und 20 ml Ether gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase und Ausschütteln der wässrigen 3x mit je 15 ml Ether werden die Etherextrakte über Na_2SO_4 getrocknet; das Lösungsmittel wird abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand an Kieselgel mit Petrolether (40/60) chromatographiert. Man erhält 0.42 g (78%) 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 169 als gelbes, viskoses Öl.

$C_{26}H_{41}AsOSi_3$ (528.79) ber. C 59.06 H 7.82
gef. C 58.78 H 7.59

Versuch 72: Darstellung von 1-Chlor-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168

Zu einer Lösung von 0.61 g (1.00 mmol) Allen 166 in 30 ml THF und 20 ml Ether werden 2.50 ml (5.00 mmol) 2 N NaOH gegeben, 30 sec kräftig gerührt und auf 50 ml 2 N HCl und 20 ml Ether gegossen; nach Abtrennen der Phasen und Waschen der wäßrigen mit Ether werden die vereinigten Etherphasen getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit PE (40/60) chromatographiert. Man erhält 0.18 g (34%) 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168 als gelbes Öl.

Versuch 73: Darstellung von 2,4-Bis[diphenylallenyl]-1,3-bis-[tris(trimethylsilyl)methyl]-1,3-diarsetan 171

0.34 g (0.64 mmol) 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 169 in 20 ml THF werden bei -78°C mit 0.40 ml tert.BuLi (1.6 m in Pentan) metalliert, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h weitergerührt. Um abgespaltenes Lithiummethanolat abzufangen, gibt man Trimethylchlorosilan im Überschuß zur Reaktionsmischung, wobei eine sofortige Aufhellung sichtbar wird. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Wiederaufnahme in Petrolether (40/60), Abtrennen der Salze wird der rote, ölige Rückstand an Kieselgel mit PE (40/60)/Benzol chromatographiert. Umkristallisation des orangen, festen Rückstands aus Ethanol liefert 0.16 g (51%) dimeres Arsabutatrien 171 als gelbes, feinkristallines Produkt, Schmp. ab 224°C (Zers.).

$C_{50}H_{74}As_2Si_6$ (993.50) ber. C 60.45 H 7.51
gef. C 61.16 H 7.53

Versuch 74: Dehydrochlorierung von 1-Chlor-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168

0.47 g (0.88 mmol) 1-Chlor-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 168 in 15 ml Ether werden mit 0.45 g DABCO versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen DABCOxHCl, Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an SiO₂ mit PE/Benzol (4:1) erhält man 70.0 mg (16%) dimeres Arsabutatrien 171.

Versuch 75: Untersuchungen zur Darstellung von 1-Tris(trimethylsilyl)methyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-arsabuta-1,2,3-trien 164b

0.93 g (5.00 mmol) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1-propin 142 in 20 ml THF werden bei 0°C mit 6.25 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 m) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung von 136 wird dann bei -78°C zu 1.88 g (5.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 24 in 20 ml THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Petrolether (40/60) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abgetrennt. Nach Chromatographie an Kieselgel mit PE/Benzol (4:1) erhält man einen braunen, öligen Rückstand, der mit Ethanol versetzt 150 mg feinkristallines, beiges Produkt mit Schmp. ab 133°C (Zers.) liefert, das im Massenspektrum einen Molekülpeak bei m/z=442 aufweist und das aber nicht identifiziert werden kann.

Versuch 76: Darstellung von 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 165

0.93 g (5.00 mmol) 1-Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropin 146 in 10 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 2.19 ml (3.5 mmol) n-BuLi (1.6 m) versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Die me-

tallierte, grüne Lösung wird bei -78°C zu 1.31 g (3.50 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyl-1-methoxy-1-chlorarsan 159 in 15 ml THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abtrennen der Salze wird der Rückstand an Kieselgel mit Petroläther (40/60) chromatographiert. Man erhält 1.32 g (63%) 1-Methoxy-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 165 als gelbes Öl.

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{AsOSi}_4$ (600.98) ber. C 57.96 H 8.22
gef. C 57.43 H 8.07

Versuch 77: Entsilylierung von 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-trimethylsilyl-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 165

Zur Lösung von 1.38 g (2.30 mmol) 165 in 60 ml Methanol und 30 ml Ether gießt man 5.75 ml (11.5 mmol) 2 N NaOH, rührt kräftig 30 sec und neutralisiert mit 150 ml 2 N HCl. Nach Abtrennen der Etherphase wird die wäßrige 3x mit je 15 ml Ether gewaschen, die Etherextrakte getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit PE (40/60)/Benzol (4:1) chromatographiert. Man erhält 1.09 g (90%) 1-Methoxy-1-tris(trimethylsilyl)methyl-2-H-4,4-diphenyl-1-arsabuta-2,3-dien 169 als gelbes, viskoses Öl.

D. Literaturverzeichnis

- 1) K.S.Pitzer J. Am. Chem. Soc. 70, 2140 (1948)
- 2) R.S.Mulliken J. Am. Chem. Soc. 72, 4493 (1950)
- 3) T.E.Gier J. Am. Chem. Soc. 83, 1769 (1961)
- 4) K.Dimroth, P.Hoffmann Angew. Chem. 76, 33 (1964)
- 5) R.Allmann Angew. Chem. 77, 134 (1965)
- 6) G.Märkl, F.Lieb Tetrahedron Lett. 1967, 3489
- 7) G.Märkl Angew. Chem. 78, 907 (1966)
- 8) G.Märkl, F.Lieb, A.Merz Angew. Chem. 79, 475 (1967)
- 9) G.Märkl, F.Lieb, A.Merz Angew. Chem. 79, 947 (1967)
- 10) A.J.Ashe J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971)
- 11) W.Reichen Chem. Rev. 1978, 569
G.Märkl, C.Martin Tetrahedron Lett. 1973, 4503
P.Köller, H.Nöth Chem. Rev. 1985, 399
A.J.Ashe III J. Am. Chem. Soc. 93, 6690 (1971)
L.D.Freeman, G.O.Doak Chem. Rev. 1982, 15
- 12) F.Bickelhaupt, R.Lourens, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978)
Th.C.Kleebach
- 13) M.Yoshifuji, I.Shima, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981)
N.Inamoto
- 14) G.Becker, W.Uhl, H.Wessely Z. anorg. allg. Chem. 479, 41
(1981)
- 15) G.Becker Z. anorg. allg. Chem. 423, 242
(1976)
- 16) G.Becker, G.Gutekunst Angew. Chem. 89, 477 (1977)
- 17) R.Appel, A.Westerhaus Angew. Chem. 92, 578 (1980)
- 18) R.Appel, V.Barth Angew. Chem. 91, 497 (1979)
- 19) G.Becker Z. anorg. allg. Chem. 430, 66
(1977)
- 20) K.Issleib, H.Schmidt, J. Organomet. Chem. 160, 47
H.Meyer (1978)
- 21) C.Thomson J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977,
322

- 22) R.Appel, F.Knoll, I.Ruppert Angew.Chem. 93, 771 (1981)
- 23) E.Fluck Topics in Phosphorus Chem. 10,
194 (1980)
- 24) E.Niecke, O.J.Scherer Nachr.Chem.Techn. 23, 395
(1975)
- 25) A.H.Cowley, J.E.Kilduff, J. Am.Chem.Soc. 104, 5820 (1982)
T.H.Neumann, M.Pakulski
- 26) C.Couret, J.Escudie, Tetrahedron Lett. 1982, 4941
J.Satge
- 27) K.Issleib Z.Chem. 23, 67 (1983)
- 28) G.Bertrand, C.Couret, Tetrahedron Lett. 1982, 3567
J.Escudie, S.Majia,
J.P.Majoral
- 29) M.Yoshifuji, N.Inamoto, J. Am.Chem.Soc. 105, 2495 (1983)
K.Shibayama
- 30) A.H.Cowley, J.E.Kilduff, J. Am.Chem.Soc. 105, 1655 (1983)
C.A.Steward
- 31) J.Escudie, C.Couret, Tetrahedron Lett. 1983, 3625
H.Ranaivonjatova, J.G.Wolf
- 32) A.G.Brook, S.C.Nyburg, J. Am.Chem.Soc. 104, 5667 (1982)
F.Abdesaken, B.Gutekunst
- 33) R.Wagner Diss. Univ. Regensburg 1987
- 34) A.H.Cowley J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983,
881
- 35) G.Becker, G.Gresser, W.Uhl Z.Naturforsch. Teil B 36B, 16
(1981)
- 36) R.Appel, G.Maier, Angew.Chem. 93, 215 (1981)
H.-P.Reisenauer,
A.Westerhaus
- 37) R.Appel, A.Westerhaus Tetrahedron Lett. 1981, 2159
- 38) G.Märkl, J.Sejпка Tetrahedron Lett. 1985, 5507
- 39) G.Märkl, J.Sejпка Tetrahedron Lett. 1986, 171
- 40) M.Regitz, P.Binger Angew.Chem. 100, 1541 (1988)
- 41) M.Regitz, P.Binger Nachr.Chem.Tech.Lab. 37, 896
(1989)
- 42) G.Märkl, J.Sejпка Angew.Chem. 98, 286 (1986)
- 43) R.Appel, W.Paulen Tetrahedron Lett. 1983, 2639
- 44) R.Appel, W.Paulen Angew.Chem. 95, 807 (1983)

- 45) M. Yoshifuji, K. Toyota, Tetrahedron Lett. 1984, 1809
K. Shibayama, N. Inamoto
- 46) R. Appel, P. Fölling, F. Knoch Angew. Chem. 96, 620 (1984)
B. Joster, V. Winkelhaus,
- 47) O. J. Kolodiazhnyi Tetrahedron Lett. 1982, 4933
- 48) M. Yoshifuji, K. Toyota, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984,
N. Inamoto 689
- 49) H. H. Karsch, F. H. Köhler, Tetrahedron Lett. 1984, 3687
H. -U. Reisacher
- 50) M. Yoshifuji, K. Toyota, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986,
T. Niitsm, N. Inamoto, 1550
Y. Okamoto, R. Aburatani
- 51) G. Märkl, J. Sejpka, S. Dietl, Angew. Chem. 98, 1020 (1986)
B. Nuber, M. L. Ziegler
- 52) G. Märkl, P. Kreitmeier Angew. Chem. 100, 1411 (1988)
- 53) J. Sejpka Diss. Univ. Regensburg 1987
- 54) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer Integriertes Organisches Prak-
tikum; Verlag Chemie, Weinheim
1979, S. 691
- 55) S. R. Ditto, R. J. Card, J. Org. Chem. 44, 894 (1979)
P. D. Davis, D. C. Neckers
- 56) D. E. Pearson, M. G. Frazer, Synthesis 1976, 621
V. S. Frazer, L. C. Washburn
- 57) M. Yoshifuji, I. Shima, Tetrahedron Lett. 1979, 3963
N. Inamoto
- 58) L. Brandsma Preparative Acetylenic Chemi-
stry, Elsevier; Amsterdam-Ox-
ford, New York-Tokyo 1988,
p. 13-38
- 59) L. Brandsma Preparative Acetylenic Chemi-
stry, Elsevier; Amsterdam, Ox-
ford, New York, Tokyo 1988,
p. 114
Houben-Weyl Bd. 5/2a, S. 391
- 60) J. G. Verkade, L. D. Quin Methods in Stereochemical Ana-
lysis 8, Phosphorus-31-NMR-
Spectroscopy in Stereochemical
Analysis; Verlag Chemie,

- Weinheim 1987
¹³C-NMR-Data for Organometallic
 Compounds; Academic Press,
 London 1981
- 61) B.E.Mann, B.E.Taylor
 Can.J.Chem. 49, 2706 (1971)
- 62) A.J.Carty, N.K.Hota,
 H.A.Patel, T.J.O'Connor
 H.A.Patel, A.J.Carty,
 N.K.Hota
 J.Organomet.Chem. 50, 247
 (1973)
- 63) A.B.Holmes, G.E.Jones
 Tetrahedron Lett. 1980, 3111
- 64) M.Geissler, J.Kopf, E.Weiss
 B.Schubert, P.v.R.Schleyer
 Angew.Chem. 99, 569 (1987)
- 65) L.Brandtsma, H.Verkruijsse
 Synthesis of Acetylenes,
 Allenes and Cumulenes; Else-
 vier, Amsterdam, Oxford, New
 York 1981 p. 7-26
- 66) J.F.Arens, W.Voskuil
 Rec.Trav.Chim.Pays-Bas. 81,
 993 (1962)
- 67) E.R.H.Jones, L.Skattebol
 M.C.Whiting
 L.Brandtsma
 Org.Synthesis, Coll.Vol. IV,
 p.792
 Preparative Acetylenic Chemi-
 stry; Elsevier, Amsterdam, Ox-
 ford, New York, Tokyo 1988
 p. 27
- 68) P.D.Landor, S.R.Landor,
 P.Leighton
 J.Chem.Soc. Perkin Trans. I,
1975, 1628
- 69) H.M.Schmidt, J.F.Arens
 Recueil 86, 1138 (1967)
- 70) K.Issleib, H.Schmidt,
 C.Wirkner
 Z.Anorg.allg.Chem. 488, 75
 (1982)
- 71) K.Issleib, H.Schmidt,
 A.Zschunke, E.Bauer
 Z.Anorg.allg.Chem. 495, 115
 (1982)
- 72) L.Maier
 Fortschr.d.chem.Forsch. 8 (1967)
- 73) R.C.Dobbie, P.D.Goshing,
 B.P.Straughan
 J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1975,
 2368
- 74) W.Paulen
 Diss. Universität Bonn 1984
- 75) F.Strauss, L.Kollek, W.Heyn
 F.Strauss, L.Kollek,
 Chem.Ber. 63, 1868 (1930)
 Chem.Ber. 63, 1886 (1930)
- 76) Houben-Weyl, Bd.XIII/1, S. 222,
 S. 545

- 77) A.H.Cowley, J.Kilduff,
N.C.Norman, M.Pakulski
Houben-Weyl, Bd.V/4, S. 216
J.Am.Chem.Soc. 105, 4845 (1983)
- 78) A.H.Cowley
J.Am.Chem.Soc. 104, 5820 (1982)
- 79) J.Escudie
persönliche Mitteilung
- 80) M.T.Nguyen, A.F.Hegarty
J.Chem.Soc.Perkin Trans. II
1985, 1999
- 81) L.Brandsma
Preparative Acetylenic Chemi-
stry, Elsevier Publishing Com-
pany, Netherlands, 1971 p. 28
- 82) H.G.Viehe
in Chemistry of Acetylenes,
Verlag Marcel Dekker, New York,
1969, p. 365
- 83) A.Fischer
in S.Patai, The Chemistry of
Alkenes, Wiley Interscience,
New York, 1964, p. 1043
- 84) P.Kreitmeier
Diss. Uni Regensburg 1990
- 85) K.Issleib, H.Schmidt,
C.Wirkner
Z.Chem. 20, 153 (1980)
- 86) H.-O.Kalinowski, S.Berger
S.Braun
¹³C-NMR-Spektroskopie; Georg
Thieme Verlag Stuttgart, New
York 1984, p. 273
- 87) R.Appel, C.Casser, F.Knoch
Chem.Ber. 117, 2693 (1984)
- 88) K.Issleib, H.Schmidt,
C.Wirkner
Z.Chem. 20, 419 (1980)
- 89) A.H.Cowley, R.A.Jones,
J.G.Lasch, N.C.Norman,
C.A.Stewart, A.L.Stewart,
J.L.Atwood, W.E.Hunter,
H.-M.Zhang
J.Am.Chem.Soc. 106, 7015 (1984)
- A.H.Cowley, J.E.Kilduff,
M.Pakulski, C.A.Stewart
J.Am.Chem.Soc. 105, 1655 (1983)
- 90) R.West, P.A.Carney,
J.C.Mineo
J.Am.Chem.Soc. 87, 3788 (1965)
- 91) U.Herold
Diss. Uni Regensburg 1988
G.Märkl, U.Herold
Tetrahedron Lett. 1988, 2935
- 92) S.H.Langer, S.Connell,
J.Wender
J.Org.Chem. 23, 50 (1958)

- 93) J.L.Birkhofer, A.Ritter
E.Colvin
Angew.Chem. 77, 414 (1965)
Silicon in Organic Chemistry,
Butterworths Monographs in
Chemistry and Engineering 1981,
p. 178
- 94) G.Märkl, P.Kreitmeier
Tetrahedron Lett. 1989, 3939
- 95) D.J.Peterson
J.Org.Chem. 33, 780 (1968)
Org.Synthesis 34, 46 (1954)
Ann. 596, 74 (1955)
- 96) W.Reppe
Ann. 596, 74 (1955)
- 97) S.Hoff, L.Brandtsma,
J.F.Arens
Rec.Trav.Chim.Pays.Bas. 87,
916 (1968)
L.Brandtsma, H.Verkruijsse
Synthesis of Acetylenes,
Allenes and Cumulenes; Else-
vier Amsterdam, Oxford, New
York 1981 p. 92
- 98) S.Pflaum
Diss. Uni Regensburg 1988
- 99) R.West, P.A.Carney,
I.C.Mineo
J.Am.Chem.Soc. 87, 3788 (1965)
- 100) R.West, G.A.Gornowics
J.Am.Chem.Soc. 93, 1720 (1971)
- 101) P.Bourgeois, G.Merault
C.R.Acad.Sci. 273 C, 741 (1971)
- 102) P.Bourgeois, G.Merault,
J.Dunogues
C.R.Acad.Sci. 274 C, 1857
(1972)
- 103) M.Laguerre, J.Dunogues,
R.Calas
J.Organomet.Chem. 145, C34
(1978)
- 104) J.Pornet, D.Mesnard,
L.Miginiac
Tetrahedron Lett. 1982, 4083
- 105) B.J.M.Bennetau,
J.P.Donugues,
D.Youhouvoulou N'Gabe
Tetrahedron Lett. 1985, 3813
- 106) J.Slutsky, H.Kwart
J.Am.Chem.Soc. 95, 8678 (1973)
- 107) M.Gaudemar
Ann.Chim. (Paris) 1956, 190
- 108) G.Märkl, R.Liebl, H.Baier
Liebigs Ann.Chem. 1981, 1610
R.Liebl
Diss. Uni Regensburg 1980
- 109) G.Becker, G.Gutekunst
Z.Anorg.Allg.Chem. 470, 144
(1980)
- 110) C.Couret, J.Escudie,
Y.Madaule, J.-G.Wolf,
H.Ranaivonjatovo
Tetrahedron Lett. 1983, 2769

- 111) L. Weber persönliche Mitteilung
- 112) A. Holmes, B. Akinde, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979,
C. Jennings-White, D. Walton 840
A. Schulthess
- 113) J. H. Clark J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978,
789
- 114) R. K. Sharma, J. L. Fry J. Org. Chem. 48, 2112 (1983)
- 115) G. Becker, O. Mundt Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 130
(1980)
- 116) R. Appel, B. Laubach Tetrahedron Lett. 1980, 2497
- 117) G. Becker, M. Rössler, W. Uhl Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 7,
(1981)
- 118) G. Becker, G. Gutekunst Z. Anorg. Allg. Chem. 470, 144
(1980)
Z. Anorg. Allg. Chem. 470, 157
(1980)
- 119) R. Appel, A. Westerhaus Tetrahedron Lett. 1981, 2159
- 120) W. Chodkiewicz Ann. Chim. 2, 819 (1957)
W. Chodkiewicz, P. Cadot, Compt. Rend. 245, 322 (1957)
J. S. Alhuwalia, A. Willemart
- 121) C. Glaser Ber. dtsch. chem. Ges. 2, 422
(1869)
- 122) C. Glaser Liebigs Ann. Chem. 154, 159
(1870)
- 123) A. L. Klebansky, I. V. Grachev J. Gen. Chem. USSR 27, 3008 (1957)
M. Kuznetsova
Zhur. Obshchei Khim. 27, 2977
(1957)
- 124) A. Baeyer, L. Landsberg Chem. Ber. 15, 50, 57, 87 (1882)
- 125) G. Eglinton, A. R. Galbraith Chem. Ind (London) 1956, 737
J. Chem. Soc. 1959, 889
- 126) F. Sondheimer, Y. Amiel J. Amer. Chem. Soc. 78, 4178 (1956)
- 127) F. Sondheimer, R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4247
Y. Amiel (1957)
F. Sondheimer, Y. Amiel J. Amer. Chem. Soc. 79, 5817
(1957)
- 128) F. Sondheimer, R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4600
Y. Amiel (1959)

- 129) A.S.Hay J.Org.Chem. 25, 1275 (1960)
A.S.Hay J.Org.Chem. 27, 3320 (1962)
- 130) F.Diederich,Y.Rubin J.Amer.Chem.Soc. 111, 6870
(1989)
F.Diederich,R.Whetten, Science 245, 1088 (1989)
C.Knobler,Y.Rubin,K.Houk,
K.Schrive,Yi Li
- 131) F.Sondheimer,Y.Amiel, J.Am.Chem.Soc. 79, 6263 (1957)
R.Wolovsky
- 132) G.Märkl,P.Kreitmeier, Angew.Chem. im Druck
H.Nöth,K.Polborn

E. Anhang

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Insbesondere gilt mein Dank

Herrn O. Gietl und Herrn A. Hüttner für die zuverlässige Darstellung von Ausgangsverbindungen und für die stets freundliche Hilfsbereitschaft während meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Frau M. Mader, Frau B. Paulus, Herrn G. Adolin und Herrn K. Döring für die zuverlässige Versorgung mit ständig benötigten Ausgangsmaterialien.

Herrn Dr. P.L. Merz für seine stets spontane Unterstützung bei allen organisatorischen Problemen.

Herrn Prof. Dr. H. Hauptmann für wertvolle Ratschläge.

Herrn Dr. K. Mayer, Herrn E. Fischer und Herrn J. Kiermeier für die Aufnahme und die Unterstützung bei der Diskussion der Massenspektren.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner und Frau N. Pustet für die Aufnahme der 250 MHz- ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und der ^{31}P -NMR-Spektren.

Frau I. Esprester und Herrn G. Wandinger für die Durchführung der Elementaranalysen.