

- [8] G. Brezesinski, A. Dietrich, B. Struth, C. Böhm, W. G. Bouwman, K. Kjaer, H. Möhwald, *Chem. Phys. Lipids* **1995**, 76, 145–157.
 [9] F. Bringezu, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Chem. Phys. Lipids* **1998**, 94, 251–260.
 [10] G. Brezesinski, A. Dietrich, B. Dobner, H. Möhwald, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1995**, 98, 255–262.
 [11] R. D. Hunt, M. L. Mitchell, R. A. Dluhy, *J. Mol. Struct.* **1989**, 214, 93–109.

Isolierung eines kinetisch stabilisierten 1,3,6-Triphosphafulvens**

Shigekazu Ito, Hiroki Sugiyama und Masaaki Yoshifuji*

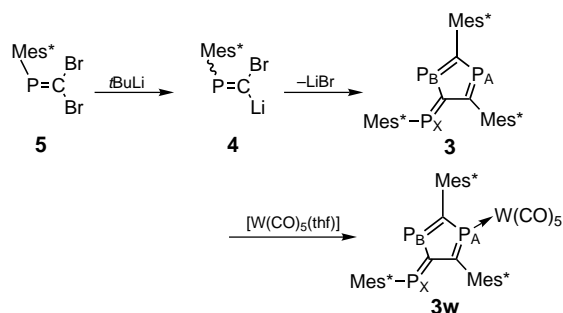
Der Austausch einiger sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffen mit konjugierten π -Elektronensystemen gegen schwerere Hauptgruppenelementatome wie Phosphoratome ist zwar von Interesse, macht aber eine kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten erforderlich. 1995 wurde zum ersten Mal über 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphaenzol **1** berichtet,^[1] das durch Trimerisierung von *tert*-Butylphosphaethin (oder 3,3-Dimethyl-1-phospha-1-butin)



zusammen mit seinem Valenzisomer **2** hergestellt und dessen Struktur 1998 aufgeklärt wurde.^[2, 3] Die Oligomerisierung von *tert*-Butylphosphaethin wurde zum Aufbau zahlreicher fünfgliedriger Heterocyclen als Bestandteil polycyclischer Systeme genutzt.^[4]

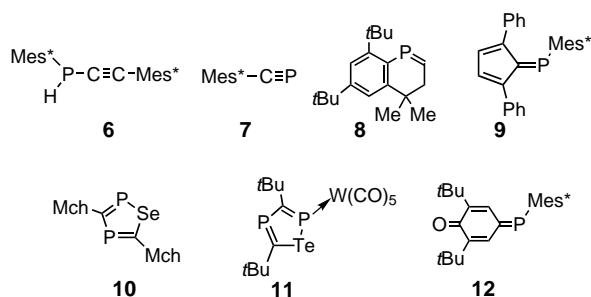
Wir berichten hier über die Synthese eines Derivats eines Valenzisomers von Triphosphaenzol unter Verwendung der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe (Mes*). 2,4,6-Tris-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,3,6-triphosphafulven **3** wurde durch Trimerisierung des Lithiumphosphanilidencarbenoids **4** gebildet (Schema 1).^[5–7]

Die Reaktion des Dibromphosphaethens **5**^[8] mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium bei -78°C lieferte **4**. Die Reaktionsmischung wurde dann langsam auf 25°C erwärmt, und nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel wurde **3** als dunkelroter Feststoff neben geringen Mengen



Schema 1. Synthese von **3** und **3w**. Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

an 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-phosphanylnethin **6**, 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-phosphaethin **7**^[5–7, 9] und 6,8-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1-phospha-3,4-dihydronaphthalin **8** erhalten.^[5, 6, 10] Das ³¹P-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein ABX-System. Die Lage des Signals des exocyclischen Phosphoratoms P_X ($\delta = 313.8$) ähnelt der für das entsprechende Signal von **9** ($\delta = 321.5$);^[11] wegen des



elektronenziehenden Effekts der 1,3-Diphosphacyclopentadiengruppe liegt das Signal bei tieferem Feld als die Signale der Ringatome P_A und P_B ($\delta = 291.3$ bzw. 264.7).^[12] Deren chemische Verschiebungen ähneln denen von 1,2,4-Selenadiphosphol **10** (Mch = 1-Methylcyclohexyl).^[13] Ihre Kopplungskonstante $J(\text{P}_A, \text{P}_B)$ beträgt 32 Hz und ist ebenfalls der von **10** ähnlich;^[13] die exocyclischen Kopplungskonstanten betragen 120 und 44 Hz für $J(\text{P}_A, \text{P}_X)$ bzw. $J(\text{P}_B, \text{P}_X)$. Das UV/Vis-Spektrum von **3** hat ein Maximum bei 429 nm ($\lg \epsilon = 3.48$ in Hexan), das bei höheren Wellenlängen liegt als das für **9** ($\lambda_{\text{max}} = 358$ nm).^[11]

Durch Reaktion von **3** mit einem Überschuss an $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ wurde der Pentacarbonylwolfram-Komplex **3w** als dunkelroter Feststoff erhalten (Schema 1). Auch hier wurde ein ABX-System im ³¹P-NMR-Spektrum von **3w** beobachtet; das Signal für das P_A-Atom ($\delta = 268.4$) ist deutlich gegenüber dem von **3** verschoben.

Um für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle zu erhalten, wurde der Komplex **3w** bei 0°C aus Toluol kristallisiert. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3w**; die Bindungslängen und -winkel belegen zweifelsfrei, dass das Metallzentrum an P2 ($\hat{=}$ P_A) koordiniert. Das exocyclische $\lambda_3\sigma_2$ -Phosphoratom nimmt vermutlich aufgrund der sterischen Hinderung eine *cis*-Konfiguration ein. Das Triphosphafulvengerüst (P1–P3, C1–C3), das W-Atom und drei *ipso*-Kohlenstoffatome der Mes*-Gruppe liegen coplanar zueinander; die maximale Abweichung von der Ebene beträgt $0.074(8)$ Å.

[*] Prof. Dr. M. Yoshifuji, Dr. S. Ito, H. Sugiyama
 Department of Chemistry
 Graduate School of Science
 Tohoku University
 Aoba, Sendai 980-8578 (Japan)
 Fax: (+81)22-217-6562
 E-mail: yoshifuji@mail.cc.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Forschungsstipendium (Nr. 09239101) vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

$\bar{\nu}$ = 2378, 2148 cm⁻¹; MS (70 eV, EI): m/z (%): 546 (69) [M^+], 489 (100) [$M^+ - t\text{Bu}$]; Elementaranalyse: ber. für C₃₈H₅₉P: C 83.46, H 10.87; gef.: C 82.68, H 10.99.

3w: Eine Lösung von **3** (30.7 mg, 35.5 μmol) in THF (5 mL) wurde mit [W(CO)₅(thf)] umgesetzt (ungefähr 0.143 mmol; in situ hergestellt durch achtsündige Bestrahlung einer THF-Lösung von [W(CO)₆] mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe). Die Reaktionsmischung wurde 12 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan) gereinigt; man erhielt **3w** als dunkelrote Kristalle. Ausbeute 5.5 mg (13%); Schmp. 176–179 °C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (m, 2H; H_{arom}), 7.43 (m, 2H; H_{arom}), 7.25 (m, 2H; H_{arom}), 1.45 (s, 18H; *o*-C(CH₃)₃), 1.37 (s, 36H; *o*-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H; *p*-C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H; *p*-C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H; *p*-C(CH₃)₃); ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 318.7 (P_X), 268.4 (P_A), 260.4 (P_B) ($J(\text{P}_A, \text{P}_B)$ = 54, $J(\text{P}_A, \text{P}_X)$ = 140, $J(\text{P}_B, \text{P}_X)$ = 71, $J(\text{P}_A, \text{W})$ = 277 Hz); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2071, 1944 cm⁻¹; FAB-MS: m/z (%): 1188 (2) [$M^+ + 1$], 864 (13) [$M^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 545 (100) [$\text{Mes}^* \cdot \text{C}_2\text{P}^+$].

Kristallstrukturanalyse von **3w** (C₆₂H₈₇O₅P₃W): M_r = 1189.14, dunkelrote Prismen aus Toluol, Abmessungen 0.30 × 0.20 × 0.20 mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), a = 10.776(5), b = 20.961(2), c = 28.372(5) Å, β = 91.43(3)°, V = 6406(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.233 g cm⁻³, $F(000)$ = 2472.00, μ = 1.923 mm⁻¹, T = 298(1) K. Es wurde ein Rigaku-RAXIS-IV-Bildplattendetektor mit graphitmonochromatisierter Mo α -Strahlung (λ = 0.71070 Å) verwendet. Von 9153 gemessenen Reflexen ($2\theta_{\text{max}}$ = 50.0°) wurden 6240 beobachtet. ($I > 3.0\sigma(I)$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92),^[26] durch Fourier-Techniken erweitert (DIRDIF94)^[27] und durch die Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methode gegen F mit 628 variablen Parametern verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der fehlgeordneten C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die fehlgeordneten C-Atome der Methylgruppen in der *p*-Position der Mes*-Gruppe an C1 wurden isotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden eingefügt, aber nicht verfeinert. R = 0.049 für $I > 3.0\sigma(I)$ und R_w = 0.110 für alle Daten. GOF = 1.30 für alle beobachteten Reflexe. Max./min. Restelektroendichte = 0.77/–0.73 e Å⁻³. Strukturlösung, Verfeinerung und graphische Darstellung wurden mit dem Programm teXsan durchgeführt.^[28] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-140669“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 22. Februar 2000 [Z14754]

- [1] a) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2227; b) F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, F. Preuss, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1233.
- [2] R. Gleiter, H. Lange, P. Binger, J. Stannek, C. Krüger, J. Bruckmann, U. Zennek, S. Kummer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1619.
- [3] Eine theoretische Untersuchung für (HC≡P)₃ wurde beschrieben in: M. Hoffmann, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3291.
- [4] a) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**; b) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319; c) A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 823.
- [5] M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3343, zit. Lit.
- [6] S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1999**, 147, 441.
- [7] E. Niecke, M. Nieger, O. Schmidt, D. Gudat, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 519.
- [8] a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 30, 3551; b) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2677.
- [9] a) M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1733; b) M. Yoshifuji, H. Kawanami, Y. Kawai, K. Toyota, M. Yasunami, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 1053; c) R. Appel, M. Immenkeppel, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 7; d) V. D. Romanenko, M. Sanchez,

- T. V. Sarina, M.-R. Mazierès, R. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2981; e) H. Jun, V. G. Young, R. Angelici, *Organometallics* **1994**, 13, 2444.
- [10] a) S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Commun.* **1997**, 1637; see also: b) R. A. Aitken, P. N. Clasper, N. J. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5271.
- [11] G. Märkl, K. M. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1077.
- [12] a) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146; b) A. H. Cowley, S. W. Hall, *Polyhedron* **1989**, 8, 849; c) N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 534.
- [13] S. M. F. Asmus, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1999**, 1642.
- [14] M. D. Francis, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthouse, C. Jones, T. Mackewitz, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, M. Regitz, N. Sakarya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 156.
- [15] S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 340.
- [16] a) S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1995**, 747; b) S. Ito, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1998**, 651; c) M. Yoshifuji, N. Yamada, A. Maack, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9481; d) W. W. Schoeller, U. Tubbesing, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 419.
- [17] a) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1661; b) S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2040.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, S1.
- [19] Auf der Grundlage dieses Reaktionsmechanismus hofften wir, **3** durch direkte Umsetzung von **4** mit **7** in höherer Ausbeute zu erhalten. Wir untersuchten daher die Reaktion von aus **5** und *t*BuLi hergestelltem **4** mit **7** und konnten tatsächlich 1,3,6-Triphosphafulven **3** in der Reaktionsmischung beobachten (³¹P-NMR) und durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit einer leichten Ausbeuteerhöhung (20 %) isolieren.
- [20] Wir haben bereits gezeigt, dass die Addition von Halogencarbenen an **7** zu Halogenethinen mit der Eliminierung eines Phosphoratoms einhergeht: M. Yoshifuji, Y. Kawai, M. Yasunami, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6891.
- [21] A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [22] J. H. Day, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 167.
- [23] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939.
- [24] Eine Ab-initio-Rechnung wurde mit dem Programm SPARTAN von Wavefunction Inc. Irvine, CA, durchgeführt.
- [25] Eine separate Reaktion von **5** (143 mg, 0.319 mmol) mit *t*BuLi (0.630 mmol) in THF (12 mL) unter ähnlichen Bedingungen lieferte **6** (12 % Ausbeute) zusammen mit **8** (2 % Ausbeute), **3** und **7** (geringe Mengen, nur im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet).
- [26] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- [27] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, DIRDIF 94, Technischer Bericht des kristallographischen Laboratoriums, Universität Nijmegen (Niederlande), **1994**.
- [28] TeXsan: Kristallographie-Softwarepaket von Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1985** und **1999**.