

WITTIG-OLEFINIERUNG MIT (DIPHENYLMETHYLEN)OXOPHENYLPHOSPHORAN - INTERMEDIARES
AUFTRETEN VON FÜNFBINDIGEM PHOSPHOR DER KOORDINATIONSZAHL 3 (1)

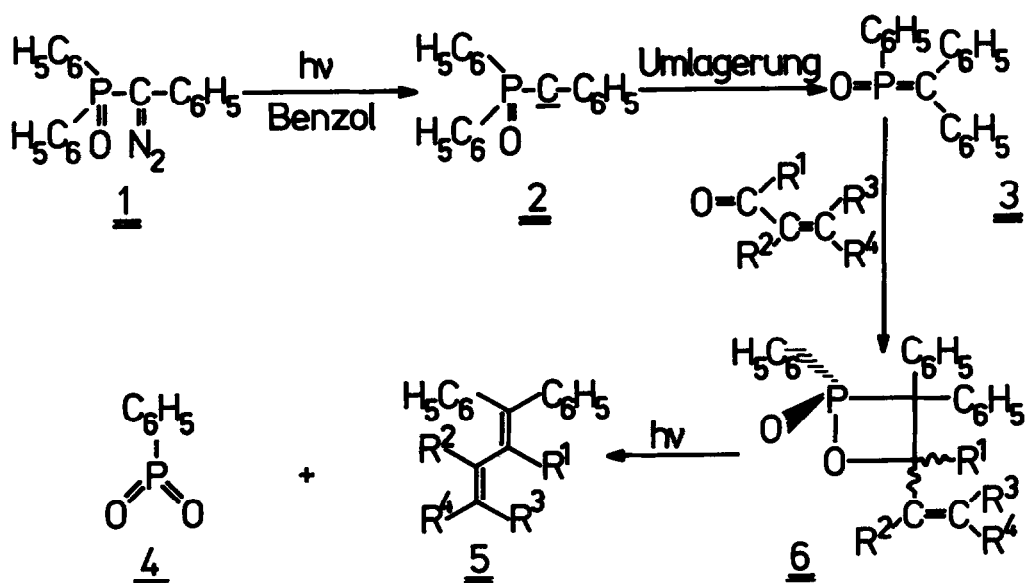
H. Eckes und M. Regitz *

Fachbereich Chemie der Universität, 675 Kaiserslautern (Deutschland)
Pfaffenbergstrasse, AVZ Bau 14

(Received in Germany 16 December 1974; received in UK for publication 6 January 1975)

Photochemisch aus Diphenylphosphoryldiazomethanen erzeugte Carbene gehen $P \rightarrow C$ -Phenylverschiebung zu kurzlebigen Methylenoxophosphoranen ein (z.B. $\underline{1} \rightarrow \underline{2} \rightarrow \underline{3}$). Das intermediäre Auftreten dieser Abkömmlinge des fünfbindigen Phosphors mit der Koordinationszahl 3 ist zweifelsfrei durch Abfangreaktionen bewiesen (2, 3, 4). Die vorliegende Untersuchung geht der Frage nach, ob sich die gleichen Phosphorane auch zur Carbonylolefinierung nach Wittig (5) eignen.

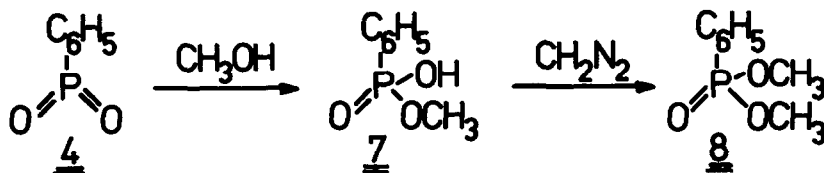
Bestrahlt man $\underline{1}$ in Benzol in Gegenwart α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen (Philips HPK 125 W, Duran-50-Filter), so verzweigt sich die Reaktion auf der Carbenstufe. Bis zu 40% $\underline{2}$ liefern mit dem Solvens das stabile 7-exo-Diphenylphosphoryl-7-endo-phenyl-norcaradien (4). Im gleichen Ausmaß spielt sich aber auch das Olefinierungsgeschehen ab. Die Carbonylkomponenten gehen mit $\underline{3}$ 2+2-Cycloaddition zu den 2-Oxo-2.3.3-triphenyl-4-vinyl-1.2-oxaphosphetanen $\underline{6}$ ein, die ihrerseits teilweise ($\underline{a}-\underline{e}$) oder ganz ($\underline{f}-\underline{i}$) (s. Tabelle 1) einer Photofragmentierung unterliegen. Cycloreversion im Sinne der Olefinierung führt zu Butadienen bzw. Hexatrienen ($\underline{5}$) (s. Tabelle 1) und Dioxophenylphosphoran ($\underline{4}$).

Tabelle 1. Hergestellte 1,2-Oxaphosphetane (6) und Olefine (5)

<u>5, 6</u>	R^1	R^2	R^3	R^4	Schmp. <u>6</u>	Schmp. <u>5</u>
<u>a</u>	C_6H_5	H	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(p)}$	195°C	130°C
<u>b</u>	C_6H_5	H	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(p)}$	192°C	132°C
<u>c</u>	C_6H_5	H	H	C_6H_5	198°C	152°C
<u>d</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(p)}$	H	H	$\text{CH=CH-C}_6\text{H}_5$	194°C	133°C
<u>e</u>	H	CH_3	C_6H_5	H	177°C	68°C
<u>f</u>	CH_3	H	H	C_6H_5	---	72°C
<u>g</u>	H	H	C_6H_5	H	---	93°C
<u>h</u>	$\text{CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(p)}$	H	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-(p)}$	---	181°C
<u>i</u>	$\text{CH=C(CH}_3)_2$	H	CH_3	CH_3	---	01

Die Strukturen der 1,2-Oxaphosphetane 6 sind analytisch und spektroskopisch abgesichert. Hingewiesen sei auf das Fehlen von CO-Absorptionen und das Auftreten von PO- und POC-Banden in den IR-Spektren (1230-1238 und 985-1017 cm^{-1}), den Erhalt der Vinylprotonen in den NMR-Spektren, der 4+2-Isomere gemäß 9 ausschließt sowie das Auftreten des Fragmentes $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$ in den Massenspektren, das - wie

die photochemische Fragmentierung - nochmals die angenommene Orientierung der Partner bei der Cycloaddition bestätigt. Auch die Olefine 5 stehen mit den spektroskopischen und analytischen Daten in vollem Einklang.



Das bei der Photofragmentierung zwangsläufig entstehende Dioxophenylphosphoran 4 wurde in einem Modellversuch nachgewiesen: Bestrahlt man 6a in Methanol anstatt Benzol, so addiert das neben 5a entstehende 4 das Solvens zum Halbestere 7, der mit Diazomethan in den literaturbekannten (6) Benzolphosphonsäure-dimethylester 8 umgewandelt und als solcher identifiziert wurde (7). Wie die eingangs erwähnten Methylenoxophosphorane 3 zählt auch 4 zu den kurzlebigen Vertretern des fünfbindigen Phosphors der Koordinationszahl 3, denen neuerdings vielfaches Interesse entgegengebracht wird (8).

Führt man die Olefinierung thermisch aus, indem man die Schmelze von 1 und Benzalacetophenon auf 125°C erhitzt, so findet man zunächst das übliche Produktbild, d.h. 1,2-Oxaphosphetane (6a-c, 14-26%) und Butadiene (5a-c, 20-27%).

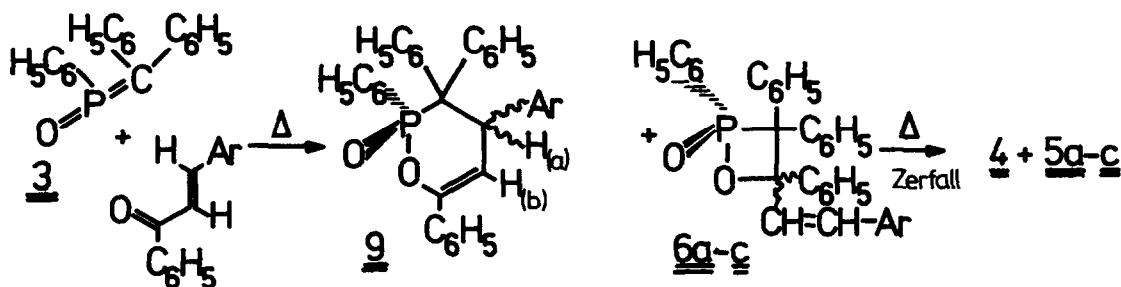


Tabelle 2 : Hergestellte 1,2-Oxaphosphorinene (9)

<u>9</u>	Ar	Schmp. (°C)	NMR(CDCl ₃)	
			δ H(a)	δ H(b)
<u>a</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	252	4.73(³ J _{H,H} =4, ³ J _{P,H} =12 Hz)	5.99(³ J _{H,H} =4, ⁴ J _{P,H} =1.5Hz)
<u>b</u>	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	257	4.78(³ J _{H,H} =3.5, ³ J _{P,H} =11.5Hz)	5.95(³ J _{H,H} =3.5, ⁴ J _{P,H} =1.5Hz)
<u>c</u>	C ₆ H ₅	249	4.79(³ J _{H,H} =3.5, ³ J _{P,H} =12 Hz)	6.03(³ J _{H,H} =3.5, ⁴ J _{P,H} =1.5Hz)

Daneben umgeht aber ein beträchtlicher Teil von 3 die 2+2-Cycloaddition durch die bisher unbekannte Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit den Benzalacetophenonen zu 1,2-Oxaphosphorinenen (9a-c, 14-29%) (s. Tabelle 2); sie sind außerordentlich thermostabil und strukturell vor allem durch die NMR-Spektren ausgewiesen mit typischen chemischen Verschiebungen der Protonen H(a) und H(b) sowie deren Kopplungen mit dem Phosphor (s. Tabelle 2).

Vergleicht man die zuvor beschriebene Olefinierungsreaktion von 3 mit der Wittig-Olefinierung (5), so findet man trotz formalistischer Analogien gravierende Unterschiede in der Stabilität der Reaktionspartner und der Zwischenstufen. Den vergleichsweise stabilen Methylenphosphoranen stehen die nur kurzlebigen Methylenoxophosphorane 3 gegenüber. Gerade umgekehrt verhält es sich mit den 1,2-Oxaphosphetan-Zwischenstufen. Schließlich entspricht dem völlig reaktionstragen Phosphinoxid das hochreaktive Dioxophosphoran 4.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

L i t e r a t u r

- (1) 9. Mitteilung über Carbene; 8. Mitteilung: M. Regitz, Angew. Chem. bzw. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975, im Druck.
- (2) M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, Tetrahedron Lett. 1970, 753.
- (3) M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz und H. Eckes, Chem. Ber. 104, 2177 (1971).
- (4) M. Regitz, H. Scherer, W. Illger und H. Eckes, Angew. Chem. 85, 1115 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1010 (1973).
- (5) Zusammenfassung: A. Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965).
- (6) A. Michaelis und F. Kammerer, Ber. Deut. Chem. Ges. 8, 1306 (1875).
- (7) Di- und trimeres 4 ist bekannt: E. Cherbuliez, Helv. Chim. Acta 44, 1812 (1961).
- (8) S. hierzu Lit. (2)-(4) sowie C. H. Clapp und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 96, 6710 (1974) (Abfangen von CH_3OPO_2); auch stabile Vertreter dieses Typs sind bekannt geworden: E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); O. J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974) (Synthese von $\text{R-N=P}(-\text{NR}_2)=\text{N-R}$, $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).