

## CARBENE—23<sup>1</sup>

### PHOSPHENE: [2 + 2]-UND [4 + 2]-CYCLOADDITION VON (DIPHENYLMETHYLEN) PHENYLPHOSPHAN-OXID MIT $\alpha,\beta$ -UNGESÄTTIGTEN KETONEN

M. REGITZ\* und H. ECKES

Fachbereich Chemie der Universität, Paul-Ehrlich-Strasse, D-6750 Kaiserslautern, Federal Republic of Germany

(Received in Germany 23 June 1980)

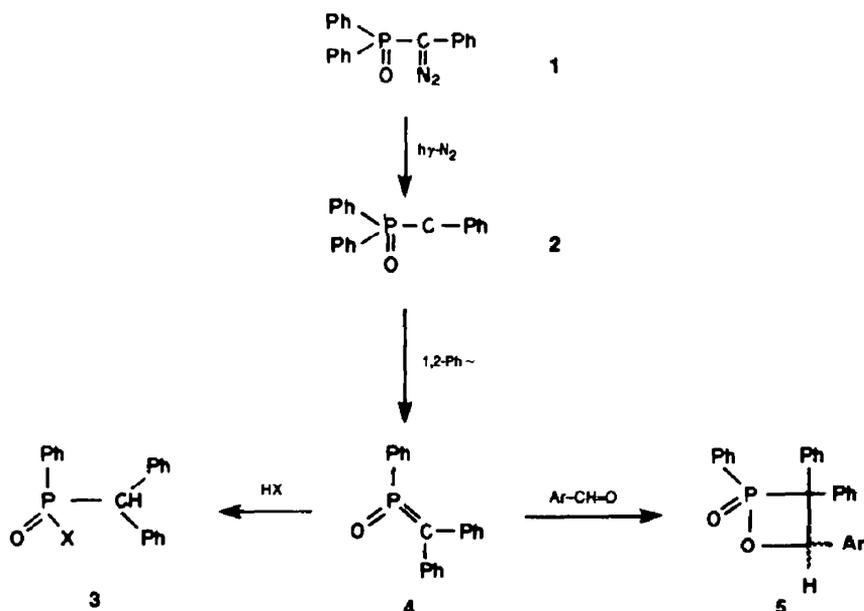
**Zusammenfassung**—Die Photolyse von 1 liefert das Carben 2, das unter Phenylwanderung in das kurzlebige Phosphen 4 übergeht. Mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen 6a–b liefert 4 in einer [2+2]-Cycloaddition die 1,2 $\lambda^5$ -Oxaphosphetane 7a–d. Die Heterocyklen unterliegen teilweise der Photofragmentierung, wobei die Olefine 9a–d und das Heterocumulene 8 entstehen. Erzeugt man 4 aus 1 auf thermischem Wege in Gegenwart von 6a–c, so beobachtet man ebenfalls die Vierringbildung und Fragmentierung; zusätzlich geht 4 noch [4+2]-Cycloaddition mit den Hetero-1, 3-dienen 6a–c ein, die zu 15a–c führt. Dieses Verhalten entspricht dem des carbonylanalogen Diphenylketens mit 6a (Bildung von CO<sub>2</sub> und 9a über das  $\beta$ -Lacton 16 sowie von 17).

**Abstract**—The photolysis of 1 produces the carbene 2, which is transformed into the short lived phosphene 4 by phenyl migration. With the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones 6a–d in a [2+2] cycloaddition 4 yields the 1,2 $\lambda^5$ -oxaphosphetanes 7a–d. The heterocycles partially undergo a photofragmentation, which produces the olefines 9a–d and the heterocumulene 8. If 4 is generated from 1 under thermal conditions in the presence of 6a–c, formation of four membered rings and fragmentation is observed too; in addition 4 undergoes a [4+2] cycloaddition with the hetero-1, 3-dienes 6a–c, leading to 15a–c. This behaviour corresponds to that of the carbonyl analogue diphenylketene with 6a (formation of CO<sub>2</sub> and 9a via the  $\beta$ -lactone 16 such as of 17).

Das durch Photolyse aus (Diazobenzyl) diphenylphosphan-oxid (1) erzeugte Phosphorylcarben 2 zeichnet sich vor allem durch seine Fähigkeit aus, eine 1, 2-Phenylverschiebung vom Phosphor zum Carbenkohlenstoff einzugehen.<sup>2,3</sup> Hierbei entsteht (Diphenylmethylene) phenylphosphan-oxid (4), ein nur kurzlebiger Vertreter der fünfbindigen Phosphorderivate mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 3.<sup>4</sup> Bisher ist es nicht gelungen, 4 oder einen anderen Vertreter der "Phosphene", wie

man die Phosphorheterocumulene auch bezeichnet,<sup>5</sup> zu isolieren, sodass aus chemischer Sicht nur Abfangreaktionen in Frage kommen, um ihr intermediäres Auftreten zu belegen.

In vorhergehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass Phosphene mit protischen Nucleophilen (Wasser, Methanol, Anilin u.a.) zu Phosphinsäurederivaten gemäss 4→3 reagieren.<sup>2,3</sup> Ebenso konnte Triphenylphosphen (4) durch [2+2]-Cycloaddition mit Aldehyden



abgefangen werden, wobei die photostabilen 1, 2 $\lambda^5$ -Oxaphosphetane 5 entstanden.<sup>1,6</sup> Die vorliegende Arbeit befasst sich nun mit Abfangreaktionen von photolytisch aus 1 erzeugtem 4 mit  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketonen.

*Photolysen von 1 in Gegenwart  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Ketone*

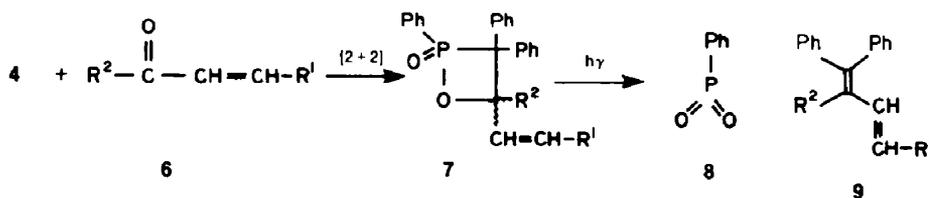
Bestrahlt man das  $\alpha$ -Diazophosphanoxid 1 in Benzol in Gegenwart eines Überschusses an  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtem Keton, so muss man zunächst mit intermolekularen Reaktionen zwischen dem Carben 2 und dem Solvens sowie dem Abfangreagenz rechnen. So entsteht bei der Photolyse von 1 in Benzol im Beisein von 6b und d das Norcaradien 11 (22 bzw. 6%) durch [2+1]-Cycloaddition von 2 an Benzol. Dessen Konstitution und auch die sterischen Verhältnisse an C-7 wurden in anderem Zusammenhang festgelegt.<sup>1,7</sup> Eine Reaktion des gleichen Carbens mit den Abfangreagenz wurde nur im Falle von 6a gefunden: Mit grosser Wahrscheinlichkeit wird das Cyclopropan-derivat 10 (5%) gebildet. Dass es sich um ein Carben- und nicht um ein Phosphenprodukt handelt, geht eindeutig aus dem Massenspektrum hervor, das als Fragmente u.a. M<sup>+</sup>-Ph<sub>2</sub>PO sowie den Ph<sub>2</sub>PO-Rest selbst aufweist; eine Reaktion unter Einbeziehung der CO-Gruppe schliesst das IR-Spektrum von 10 durch das Vorhandensein einer CO-Valenzschwingung aus. Weiter

untermauert das Fehlen olefinischer Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unseren Konstitutionsvorschlag. Die sterischen Verhältnisse am Dreiring sind nicht mit Sicherheit geklärt. Die *trans*-Anordnung der ursprünglich olefinischen Wasserstoffe scheint noch erhalten zu sein (<sup>3</sup>J<sub>H,H<sub>trans</sub></sub> = 7 Hz); beide Wasserstoffe sind durch den Phosphor mit 14 bzw. 12 Hz weiter aufgespalten (*cis*- bzw. *trans*-Kopplung<sup>a</sup>).

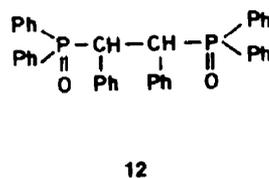
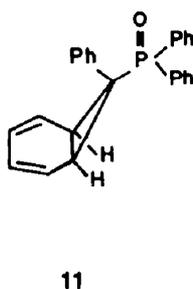
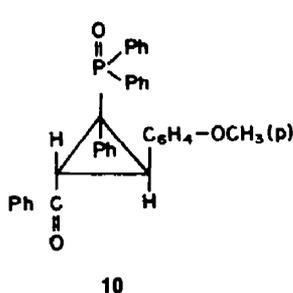
Schliesslich kommt es bei der Photolyse von 1 in Benzol in Anwesenheit von 6d noch zur Bildung des Ethanderivates 12,<sup>8</sup> dessen Bildung geht vermutlich von Triplett 2 aus, der Wasserstoffabstraktion und Radikal-dimerisierung folgen.

Mit den zuvor erwähnten intermolekularen Carbenreaktionen konkurriert nun in erheblichem Ausmass die Umlagerung von 2 zum Methylene phosphanoxid 4, das für Abfangreaktionen mit den  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketonen zur Verfügung steht.

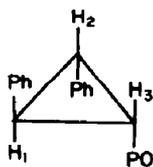
Im Falle von 6a-d isoliert man denn auch die 4-Vinyl-1, 2 $\lambda^5$ -oxaphosphetane 7a-d (11-28%), die durch [2+2]-Cycloaddition zwischen der P/C-Doppelbindung von 4 und der CO-Gruppe von 6 zustande kommen. Daneben werden aber noch bei allen Abfangexperimenten Carbonylolefinierungsprodukte, d.h. die 1, 3-Butadiene 9a-c sowie das 1, 3, 5-Hexatrien 9d (8-13%) gebildet. Später



6, 7, 9	a	b	c	d
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> (p)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)



<sup>a</sup>Diese Aussagen stehen im Einklang mit den Verhältnissen an 3-(*trans*-1, 2-Diphenylcyclopropyl)phosphonsäure-dimethylester, für den die folgenden Kopplungen gefunden wurden:



$$^3J_{H,H_{trans}} = 6.4 \text{ Hz} \quad ^3J_{P,H_{cis}} = 16.9 \text{ Hz}$$

$$^3J_{H,H_{cis}} = 9.4 \text{ Hz} \quad ^3J_{P,H_{trans}} = 13.9 \text{ Hz}$$

(Private Mitteilung G. Hägele, Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf vom 24.1.1980)  
<sup>3</sup>J<sub>P,H<sub>trans</sub></sub> ist damit wesentlich grösser als ursprünglich angenommen (s. hierzu Lit.<sup>7</sup>).

wird modellhaft gezeigt, dass diese durch Photofragmentierung von primär gebildetem Cycloaddukt 7 zustande kommen.

Im Einklang mit den Konstitutionsvorschlag für die Cycloaddukte sind zunächst deren IR-Spektren mit typischen Absorptionen für die PO- und POC-Gruppierungen und einem bandenfreien CO-Bereich; letzteres zeigt an, dass die Carbonylgruppe von 6 unmittelbar an der Reaktion teilgenommen hat. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind die olefinischen Protonen noch vorhanden, was die C/C-Doppelbindung als Reaktionsort ausschliesst. Beide Wasserstoffe sind aufgrund der kleinen H/H-Kopplung vermutlich *cis*-konfiguriert und durch den Phosphor weiter aufgespalten. In den Massenspektren aller 1,

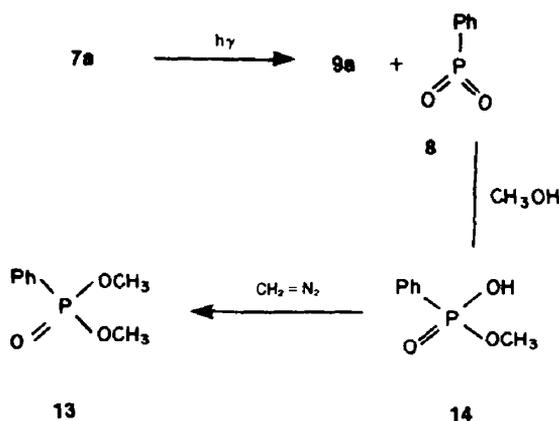
2-Oxaphosphetane treten neben  $M^+$  (22–31%) und  $(C_6H_5)_2C^+$  (74–100%) (dieses macht deutlich, dass der Produktbildung die Umlagerung  $2 \rightarrow 4$  vorausgegangen sein muss) noch Fragmente der beiden denkbaren [2+2]-Cycloreversionen auf, nämlich  $M^+ - 6$  ( $\approx 4$ , 81–100%) sowie  $M^+ - 8$  ( $\approx 9^+$ , 8–28%). Letzteres ist nur mit der 1, 2-Oxaphosphetanformel vereinbar und schliesst die Bildung isomerer 1, 3-Oxaphosphetane aus, die bei umgekehrter Orientierung der Cycloadditionspartner gebildet werden sollten. Die sprichwörtliche Sauerstoffaffinität des Phosphors wird bei der Reaktion  $4 + 6 \rightarrow 7$  also voll bestätigt. Offen bleibt die Frage, wie die Substituenten in den Positionen 2 und 4 relativ zueinander angeordnet sind. Dünnschichtchromatographisch und  $^1H$ -NMR-spektroskopisch kann man das Vorliegen von *cis/trans*-Isomerengemischen weitgehend ausschliessen.

Die Konstitution der Olefine **9a–d** ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten und bedarf nur einer ergänzenden Interpretation. In den  $^1H$ -NMR-Spektren werden die olefinischen Protonen teils durch die aromatischen Wasserstoffe verdeckt, teils erscheinen sie als unstrukturiertes Multiplett. Lediglich bei **9a** und **b** findet man im üblichen Bereich ein mit 16 Hz aufgespaltenes 1H-Signal, das *trans*-Anordnung an der Doppelbindung anzeigt.<sup>4</sup>

Im Einklang mit der Vorstellung, dass die Olefine **9** durch Fragmentierung von **7** gebildet werden, ist auch die Beobachtung, dass sich die Cycloaddukte bei genügend langer Bestrahlungsdauer überhaupt nicht mehr im Reaktionsgemisch nachweisen lassen. Ein komplettes Produktbild der Fragmentierung gibt die beispielhaft ausgeführte Photolyse von **7a** in Methanol. Sie liefert einmal, wie erwartet, das 1, 3-Butadien **9a**, zum anderen gibt sie aber auch Auskunft über das die Zerfallsreaktion komplettierende Phenylphosphor-dioxid (**8**). Es addiert, wie auch für Phosphene üblich,<sup>2,5</sup> Methanol zum Benzolphosphonsäure-monomethylester **14**, der noch mit Diazomethan in den Diester **13** umgewandelt und erst als solcher identifiziert wird.

Das Heterocumulen **8** stellt wie **4** einen Vertreter der fünfbindigen Phosphorderivate mit der Koordinationszahl 3 dar und ist in monomerer Form bisher unbekannt. In Abwesenheit geeigneter Abfangreagenzien dimerisiert es unter Vierringbildung.<sup>9</sup>

Im systematischen Sinne stellt die Reaktion  $4 + 6 \rightarrow 8 + 9$  eine photochemische Carbonylolefinierung dar. Die Parallelen zur Wittig-Reaktion, für die kürzlich ebenfalls eine 1, 2-Oxaphosphetan-Zwischenstufe nachgewiesen wurde,<sup>10</sup> liegen auf der Hand. Im Gegensatz zu dieser

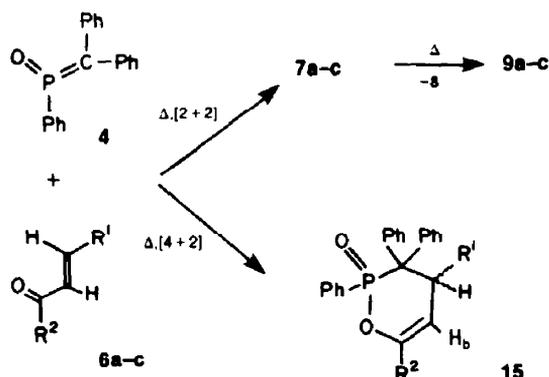


sind allerdings phosphororganisches Edukt und Produkt nur kurzlebige Verbindungen.

Eine Voraussetzung für das Gelingen der Reaktionsfolge ist, dass die Cycloaddukte **7** in der Lage sein müssen, das zur Erzeugung von **4** aus **1** eingestrahlte Licht ( $\lambda > 280$  nm) zu absorbieren. Dies trifft z.B. für **7a** und **c** zu [ $\epsilon_{280} \approx 9000$  (Methanol)] jedoch nicht mehr für die [2+2]-Cycloaddukte aus **4** und aromatischen Aldehyden,<sup>1</sup> die sich unter diesen Bedingungen zur Fragmentierung photolytisch nicht mehr anregen lassen.

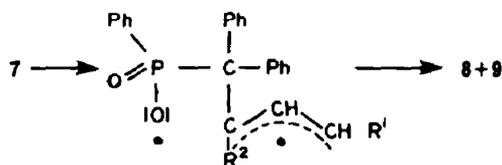
#### Thermolyse von **1** in Gegenwart $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone

Erzeugt man das Phosphen **4** durch thermische Zersetzung des Diazoalkans **1** in einer Schmelze der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone **6a–c** (125°C), so entstehen auch unter diesen Bedingungen die 1, 2-Oxaphosphetane **7a–c** (14–26%) sowie die 1, 3-Butadiene **9a–c** (12–27%). Zusätzlich erhält man aber noch die 3, 4-Dihydro-1, 2 $\lambda^5$ -oxaphosphorine **15a–c** (14–30%), die durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion von **4** und **6** zustande kommen; in der Phosphorchemie ist dieser Reaktionstyp bisher unbekannt.



15	a	b	c
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> (p)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

<sup>4</sup>Da die olefinischen Protonen von **7** aufgrund der H/H-Kopplung offenbar *cis*-ständig angeordnet sind (s. dort), ist die Cycloreversion vermutlich mit einer Konfigurationsumkehr an der C/C-Doppelbindung verbunden. Ob diese unmittelbar unter dem Einfluss von Licht zustande kommt oder aber über eine



diradikalische Zwischenstufe gemäss nebenstehender Formel auf dem Wege von **7** zu **8** und **9**, sei dahingestellt. Letztere sollte bei der Rückbildung der Doppelbindung die thermodynamisch stabilere *trans*-Anordnung bevorzugen.

Die Konstitution der Sechsringheterocyclen wird vor allem durch spektroskopische Daten gestützt. In den IR-Spektren treten PO- und POC-Absorptionen auf; der CO-Bereich ist bandenfrei. Aussagekräftiger sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die ein olefinisches ( $\delta = 5.95\text{--}6.03$  ppm) und ein benzylichsches Proton ( $\delta = 4.73\text{--}4.79$  ppm) ( $H_b$  bzw.  $H_a$ ) in vicinaler Anordnung aufweisen ( $^3J_{H,H} = 3.5\text{--}4$  Hz);  $H_a$  wird noch zusätzlich mit 11.5–12 Hz durch den Phosphor aufgespalten, der auch noch mit  $H_b$  koppelt. Die Massenspektren von **15a–c** weisen Ähnlichkeit mit denen der isomeren 1,2-Oxaphosphetane **7a–c** auf. Das Fragment  $M^+ - 8$  (8–12%) macht erneut klar, dass der Sauerstoff des Heterodiens bei der Cycloaddition an den Phosphor gebunden wurde. Basispeak ist in jedem Fall  $M^+ - 6$  ( $\equiv 4^+$ ), was anzeigt, dass die elektronenstossinduzierte Fragmentierung hauptsächlich im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion abläuft. Nimmt man hierzu noch das Bruchstück  $(C_6H_5)_2C^+$  (85–94%), so sind die Verbindungen **15a–c** ebenso wie **7a–d** eindeutig als Phosphen- und nicht, wie durchaus denkbar, als Carben-derivate ausgewiesen. Die relative räumliche Anordnung von 2-Phenyl- und 4-Arylgruppe zueinander ist nicht bekannt; vermutlich bevorzugen sie die thermodynamisch günstige *trans*-Anordnung.

Bezüglich des Produktbildes zeigt Triphenylphosphen (**4**) beeindruckende Parallelen mit Diphenylketen bei der thermischen Umsetzung mit **6a**. Die erstmals von Staudinger<sup>11</sup> ausgeführte Reaktion wurde von uns nachgearbeitet und das Ergebnis bestätigt. Die chromatographische Aufarbeitung liefert das auch bei der entsprechenden Phosphenreaktion gebildete 1,3-Butadien **9a** (33%). Es entstand neben Kohlendioxid offenbar bei der thermischen Fragmentierung des primär aus Diphenylketen und **6a** gebildeten  $\beta$ -Lactons **16**.

Als Analogon zum Phosphenprodukt **15a** tritt hier

schliesslich das aus beiden Reaktionspartnern durch [4+2]-Cycloaddition entstandene, ungesättigte Sechsringlacton **17** auf. Die Grösse der chemischen Verschiebung der beiden Wasserstoffe  $H_a$  und  $H_b$  stimmt recht gut mit der der entsprechenden Signale von **15a–c** überein; naturgemäss fehlt die zusätzliche Signalaufspaltung durch den Phosphor.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Photolysen wurden in Bestrahlungsgefässen nach Schenk<sup>12</sup> aus Pyrexglas mit der Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK, 125 Watt, ausgeführt; vor der Bestrahlung wurde die Apparatur mit Reinstickstoff gespült. Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm; alle Trennungen wurden an Kieselgel Merck GF<sub>254</sub> mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünn-schichtchromatographisch kontrolliert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-20 A, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Gerät Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem Gerät Varian MAT 311 gemessen. Die Elementaranalysen wurden nach dem Ultramikroschnellverfahren von Walsch<sup>13</sup> ausgeführt.

### Allgemeine Vorschrift zur Photolyse von **1** in Benzol in Gegenwart $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone

Die Lösung von **1** (12.7 g, 40 mmol) und  $\alpha, \beta$ -ungesättigtem Keton (100 mmol) in wasserfreiem Benzol (800 ml) wird bestrahlt, i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an Kieselgel, wie im Einzelfall beschrieben, chromatographiert (s. auch Tabelle I).

Photolyse in Gegenwart von *p*-Anisylacetophenon (**6a**): (a) Eluieren mit Benzol (500 ml) liefert 4-(*p*-Methoxyphenyl)-1,1,2-triphenyl-1,3-butadien (**9a**) (1.2 g, 8%) vom Schmp. 128–130° (aus Aceton) (Lit.<sup>11</sup>: 130–131°). IR (KBr):  $\gamma = 1573, 1600, 1608$  (C=C), 1205, 1030  $\text{cm}^{-1}$  (C–O–C-Bereich). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$

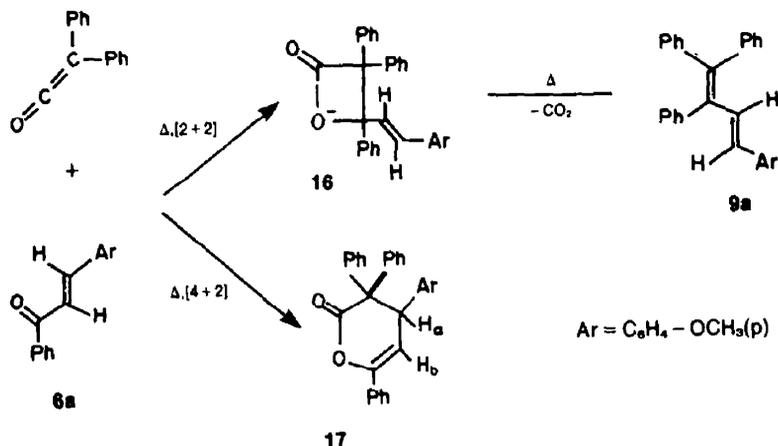


Tabelle I. Experimentelle Details zur Photolyse von **1**

$\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton	Bestrahlungsdauer	Stickstoff	Kieselgel	Säule
<b>6a</b> , 23.8 g	9 h	95 %	300 g	2.8 x 150 cm
<b>6b</b> , 22.2 g	13 h	100 %	300 g	2.8 x 150 cm
<b>6c</b> , 20.8 g	11 h	100 %	300 g	2.8 x 150 cm
<b>6d</b> , 24.8 g	46 h	95%	1100 g	3.6 x 225 cm

3.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.18 (d, J = 16 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 388 (100%, M<sup>+</sup>), 312 (22%, M<sup>+</sup>-Ph), 120 (62%, CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>). C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O (388.51) Ber. C, 89.65; H, 6.19. Gef. C, 89.7; H, 6.29%.

(b) Weiteres Eluieren mit Ether (500 ml) liefert das überschüssige **6a** zurück. IR-Vergleich.

(c) Weiteres Eluieren mit Ether (21) liefert 4-(*p*-Methoxystyryl)-2, 3, 4-tetraphenyl-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetan-2-on (**7a**) als gelbes Öl (4.1 g, 19%), das aus Ethanol kristallisiert. Schmp. 195° (aus Chloroform/Ether bei -20°). IR(KBr): γ = 1440 (*p*-Phenyl), 1261, 1096, 1088, 1080 (C-O-C-Bereich), 1230 (P=O), 1013 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.31 (dd, J = 2 bzw. 4 Hz, 1H, =CH), 6.08 (dd, J = 2.5 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 528 (31%, M<sup>+</sup>), 388 (8%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (94%, 4), 222 (67%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>C), 166 (100%, Ph<sub>2</sub>C), 107 (58%, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>). C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>P (528.59) Ber. C, 79.53; H, 5.54. Gef. C, 78.6; H, 5.44%.

(d) Weiteres Eluieren mit Ether (41) liefert 2-Benzoyl-1-diphenylphosphoryl-3-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenylcyclopropan (**10**) (1.1 g, 5%) als gelbes Öl, das aus Ether bei -20° kristallisiert. Schmp. 92-94° IR (KBr): γ = 1681 (C=O), 1442 (P-Phenyl), 1218, 1188 (P=O), 1250, 1035, 1014 cm<sup>-1</sup> (C-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90 (dd, J = 12 bzw. 7 Hz, 1H, CH-Cyclopropan), 5.00 (dd, J = 14 bzw. 7 Hz, 1H, CH-Cyclopropan). MS (70 eV): *m/e* = 528 (19%, M<sup>+</sup>), 424 (100%, M<sup>+</sup>-PhCO), 327 (12%, M<sup>+</sup>-Ph<sub>2</sub>PO), 201 (93%, Ph<sub>2</sub>PO), 106 (79%, PhCO). C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>P (528.59) Ber. C, 79.53; H, 5.54. Gef. C, 79.6; H, 5.66%.

**Photolyse in Gegenwart von *p*-Methylbenzalacetophenon (**6b**):**

(a) Eluieren mit Benzol (600 ml) liefert 1, 1, 2-Triphenyl-4-(*p*-tolyl)-1, 3-butadien (**9b**) (1.6 g, 11%) vom Schmp. 131-132° (aus Ether bei -70°). IR (KBr): γ = 1600, 1575 cm<sup>-1</sup> (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.24 (d, J = 16 Hz; 1H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 372 (36%, M<sup>+</sup>), 371 (100%, M<sup>+</sup>-H), 357 (21%, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 295 (20%, M<sup>+</sup>-Ph), 281 (62%, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). C<sub>29</sub>H<sub>24</sub> (372.51) Ber. C, 93.51; H, 6.49. Gef. C, 93.2; H, 6.45%.

(b) Weiteres Eluieren mit Benzol (1.81) liefert das überschüssige **6b** zurück. IR-Vergleich.

(c) Weiteres Eluieren mit Ether (1.71) liefert 4-(*p*-Methylstyryl)-2, 3, 4-tetraphenyl-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetan-2-on (**7b**) (4.5 g, 22%) vom Schmp. 191-192° (aus Ether bei -20°). IR (KBr): γ = 1653, 1595, 1578 (C=C), 1442 (P-Phenyl), 1233 (P=O), 1017, 1004 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.33 (dd, J = 3 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH), 6.10 (dd, J = 1 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 512 (31%, M<sup>+</sup>), 372 (13%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (100%, 4), 206 (47%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>-2Ph), 166 (86%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>P (512.59) Ber. C, 82.05; H, 5.71. Gef. C, 81.7; H, 5.72%.

(d) Weiteres Eluieren mit Ether (21) und Essigester (21) liefert 7-*exo*-Diphenylphosphoryl-7-*endo*-phenylnorcaradien (**11**) (3.4 g, 23%) vom Schmp. 179-180° (aus Essigester) (Lit.<sup>1</sup>: 179-180°). IR-Vergleich.<sup>1</sup>

**Photolyse in Gegenwart von Benzalacetophenon (**6c**):** (a) Eluieren mit Benzol (300 ml) liefert 1, 1, 2, 4-Tetraphenyl-1, 3-butadien (**9c**) (1.2 g, 8%) vom Schmp. 151-152° (aus Ether bei -70°C). IR (KBr): γ = 1599, 1577 cm<sup>-1</sup> (C=C). MS (70 eV): *m/e* = 358 (100%, M<sup>+</sup>), 282 (30%, M<sup>+</sup>-Ph), 268 (94%, M<sup>+</sup>-PhCH), 166 (63%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>28</sub>H<sub>22</sub> (358.48) Ber. C, 93.99; H, 6.01. Gef. C, 93.9; H, 6.31%.

(b) Weiteres Eluieren mit Benzol (2.8 l) liefert das überschüssige **6c** zurück. IR-Vergleich.

(c) Weiteres Eluieren mit Ether (600 ml) liefert 2, 3, 3, 4-Tetraphenyl-4-styryl-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetan-2-on (**7c**) (2.3 g, 11%) vom Schmp. 197-198°C (aus Cyclohexan). IR (KBr): γ = 1658, 1645, 1595, 1578 (C=C), 1441 (P-Phenyl), 1236 (P=O), 1014, 1004 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.38 (dd, J = 3 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH), 6.11 (dd, J = 1.5 bzw. 1 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 498 (27%, M<sup>+</sup>), 358 (14%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (100%, 4), 166 (74%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>P (498.56) Ber. C, 81.98; H, 5.46. Gef. C, 82.1; H, 5.41%.

**Photolyse in Gezeuwart von 5-Phenyl-1-(*p*-tolyl)-2, 4-pentadien-1-on (**6d**):** (a) Eluieren mit Benzol (2.4 l) liefert 1, 1, 6-Triphenyl-2-(*p*-tolyl)-1, 3, 5-hexatrien (**9d**) (1.4 g, 9%) vom Schmp. 133° (aus Tetrachlorkohlenstoff bei -20° Trocknen

bei 100°/0.08 torr). IR (KBr): γ = 1596, 1572 cm<sup>-1</sup> (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.87-6.67 (m, 3H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 398 (100%, M<sup>+</sup>), 308 (44%, M<sup>+</sup>-PhCH). C<sub>31</sub>H<sub>26</sub> (398.55) Ber. C, 93.42; H, 6.58; Gef. C, 93.26; H, 6.48%.

(b) weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (2.1, 94:6) liefert ein Dimeres von **6d** (MS: *m/e* = 496, M<sup>+</sup>), das nicht weiter untersucht wurde.

(c) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (5.1, 90:10) liefert ein zweites Dimeres von **6d** (MS: *m/e* = 496, M<sup>+</sup>), das ebenfalls nicht weiter untersucht wurde, sowie das nicht umgesetzte **6d**. IR-Vergleich.

(d) Weiteres Eluieren mit Benzol/Essigester (2.1, 80:20) liefert 2, 3, 3, 4-Triphenyl-4-(4-phenyl-1, 3-butadienyl)-4-(*p*-tolyl)-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphetan-2-on (**7d**) (5.9 g, 28%) vom Schmp. 192-194° (aus Ether bei -20° oder Chloroform/Ether bei -70°). IR (KBr): γ = 1655, 1645, 1599, 1576 (C=C), 1440 (P-Phenyl), 1237 (P=O), 1014 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.71 (dd, J = 2 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH), 6.01 (dd, J = 1.5 bzw. 1 Hz, 1H, =CH), 6.16-6.34 (m, unstrukturiert, 2H, =CH). MS (70 eV): *m/e* = 538 (22%, M<sup>+</sup>), 398 (28%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (81%, 4), 166 (100%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>P (538.63) Ber. C, 82.50; H, 5.81. Gef. C, 82.6; H, 5.83%.

(e) Weiteres Eluieren mit Essigester (3.1) liefert 1, 2-Bis(diphenylphosphoryl)-1, 2-diphenylethan (**12**) (5.0 g, 43%) vom Schmp. 306° (aus Essigsäure) (Lit.<sup>2</sup>: 310-315°). IR-Vergleich<sup>8</sup>.

(f) Weiteres Eluieren mit Essigester (2.1) liefert **11** (0.8 g, 6%) vom Schmp. 179-180° (aus Essigester) (Lit.<sup>1</sup>: 179-180°). IR-Vergleich<sup>1</sup>.

**Photolyse von **7a** in Methanol**

Die Lösung von **7a** (1.06 g, 2 mmol) in wasserfreiem Methanol (90 ml) wird bestrahlt (120 h), i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol (30 ml) gelöst und bei 0°C mit etherischer Diazomethanlösung (aus 2.0 g N-Methyl-N-nitrososoharnstoff)<sup>14</sup> versetzt. Nach 15 min. lässt man Raumtemp. annehmen, dampft ein (30°/15 torr) und destilliert im Kugelrohr (150°C Ofentemperatur/0.05 torr), wobei man Benzolphosphonsäure-dimethylester (**13**) (0.09 g, 24%) erhält. IR (Film): γ = 1448 (P-Phenyl), 1251 (P=O), 1035, 1062 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.74 (d, J = 11 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>). IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit dem aus Benzolphosphonsäure-dichlorid und Methanol erhaltenen Produkt (nachstehend). Der Destillationsrückstand wird in Benzol (20 ml) gelöst und an Kieselgel (100 g, Säule: 1.6 × 100 cm) chromatographiert.

(a) Eluieren mit Benzol (400 ml) liefert **9a** (0.21 g, 33%). IR-Vergleich mit dem bei der Photolyse von **1** in Gegenwart von **6a** erhaltenen Produkt.

(b) Weiteres Eluieren mit Ether (1.2 l) liefert nicht umgesetztes **7a** (0.63 g) zurück.

**Benzolphosphonsäure-dimethylester (**13**)**

Zu dem Gemisch aus Methanol (6.4 g, 0.2 mol), Pyridin (15.8 g, 0.2 mol) und Ether (100 ml) tropft man unter Rühren bei 0°C in 30 min Benzolphosphonsäure-dichlorid (19.5 g, 0.1 mol) in Ether (50 ml), rührt weiter (30 min) und saugt das Pyridinhydrochlorid ab. Eindampfen (30°/15 torr) und Destillation liefert **13** (10.8 g, 58%) vom Sdp. 134-135°/2 torr.

**Thermolyse von **1** in *p*-Anisalacetophenon (**6a**)**

Das fein pulverisierte Gemisch aus **1**<sup>1</sup> (6.4 g, 20 mmol) und **6a** (4.8 g, 20 mmol) wird im Ölbad unter N<sub>2</sub> langsam geschmolzen und auf 125° (Ölbadtemp.) erhitzt (30 min). Die noch warme, hochviskose Schmelze wird in Benzol (50 ml) gelöst und an Kieselgel (230 g, Säule: 2.4 × 150 cm) chromatographiert.

(a) Eluieren mit Benzol (500 ml) liefert **9a** (0.9 g, 12%) vom Schmp. 128-130° (Lit.<sup>11</sup>: 130-131°C).

(b) Weiteres Eluieren mit Benzol (1.3 l) liefert nicht umgesetztes **6a** zurück. IR-Vergleich.

(c) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (1.5 l, 90:10) liefert 4-(*p*-Methoxyphenyl)-2, 3, 3, 6-tetraphenyl-3, 4-dihydro-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphorin-2-on (**15a**) (1.6 g, 15%) vom Schmp. 251-252° (aus Chloroform/Ether). IR(KBr): γ = 1658, 1608, 1585, 1579 (C=C), 1442 (P-Phenyl), 1239 (P=O), 1030, 1010, 1000 cm<sup>-1</sup>

(P-O-C/C-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.73 (dd, J = 12 bzw. 4 Hz, 1H, CH-Aryl), 5.99 (dd, J = 4 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): m/e = 528 (31%, M<sup>+</sup>), 388 (10%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (100%, 4), 222 (68%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>-Ph<sub>2</sub>C), 166 (86%, Ph<sub>2</sub>C), 108 (28%, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>). C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>P (528.59) Ber. C, 79.53; H, 5.54. Gef. C, 79.3; H, 5.65%.

(d) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (500 ml, 90:10) liefert **7a** (2.8 g, 26%) vom Schmp. 195°. IR-Vergleich mit dem photolytisch erhaltenen **7a**.

(e) Weiteres Eluieren mit Essigester (1 l) liefert **10** (2.5 g, 23%) vom Schmp. 92–94°C. IR-Vergleich mit photolytisch erhaltenem **10**.

#### Thermolyse von **1** in *p*-Methylbenzalacetophenon (**6b**)

Die Umsetzung von **1** (6.4 g, 20 mmol) mit **6b** (4.5 g, 20 mmol) wird analog der Reaktion **1** + **6a** (vorstehend) ausgeführt und aufgearbeitet.

(a) Eluieren mit Benzol (350 ml) liefert **9b** (1.5 g, 20%) vom Schmp. 131–132°C. IR-Vergleich mit photolytisch erhaltenem **9b**.

(b) Weiteres Eluieren mit Benzol (1 l) liefert nicht umgesetztes **6b** zurück. IR-Vergleich.

(c) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (1 l, 90:10) liefert ein Gemisch (3.8 g) aus **15b** und **7b**. Nach Lösen in Ether (20 ml) und Kühlen (–20°C) erhält man 2, 3, 3, 6-Tetraphenyl-4-(*p*-tolyl)-3, 4-dihydro-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphorin-2-on (**15b**) (0.65 g) vom Schmp. 256–257° (aus Eisessig). IR (KBr): γ = 1656, 1603, 1598, 1582 (C=C), 1446 (P-Phenyl), 1235 (P=O), 1020 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.78 (dd, J = 11.5 bzw. 3.5 Hz, 1H, CH-Aryl), 5.95 (dd, J = 3.5 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): m/e = 512 (27%, M<sup>+</sup>), 372 (12%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (100%, 4), 166 (85%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>P (512.59) Ber. C, 82.01; H, 5.70. Gef. C, 81.8; H, 5.56%.

Aus dem Filtrat kristallisiert bei –70°C wieder **15b/7b** aus (2.1 g im Verhältnis 38:62, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in CDCl<sub>3</sub>; Gesamtausb. **15b**: 1.45 g, 14%).

(d) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (500 ml, 80:20) liefert **7b** (0.7 g) vom Schmp. 191–192°C (Gesamtausb. **7b**: 2.0 g, 20%). IR-Vergleich mit photolytisch erhaltenem **7b**.

#### Thermolyse von **1** in Benzalacetophenon (**6c**)

Die Umsetzung von **1** (6.4 g, 20 mmol) und **6c** (4.2 g, 20 mmol) wird analog der Reaktion **1** + **6a** ausgeführt und aufgearbeitet.

(a) Eluieren mit Benzol (400 ml) liefert **9c** (1.9 g, 27%) vom Schmp. 151–152°C. IR-Vergleich mit photolytisch erhaltenem **9c**.

(b) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (1.5 l, 85:15) liefert ein Gemisch (2.5 g) aus **15c** und **6c** (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). Nach Lösen in Ether (10 ml) und Kühlen (–20°) erhält man 2, 3, 3, 4, 6-Pentaphenyl-3, 4-dihydro-1, 2λ<sup>5</sup>-oxaphosphorin-2-on (**15c**) (1.65 g) vom Schmp. 247–249°C (aus Ether). IR (KBr): γ = 1652, 1600, 1591, 1579 (C=C), 1442 (P-Phenyl), 1235 (P=O), 1003, 1019, 1038 cm<sup>-1</sup> (P-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.79 (dd, J = 12 bzw. 3.5 Hz, 1H, CH-Aryl), 6.03 (dd, J = 3.5 bzw. 1.5 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): m/e = 498 (24%, M<sup>+</sup>), 358 (8%, M<sup>+</sup>-PhPO<sub>2</sub>), 290 (100%, 4), 166 (94%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>P (498.56) Ber. C, 81.91; H, 5.46. Gef. C, 82.0; H, 5.47%.

(c) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (1 l, 85:15) liefert ein Gemisch aus **15c** und **7c** (2.4 g im Verhältnis 55:45, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in CDCl<sub>3</sub>; Gesamtausb. **15c**: 2.95 g, 30%).

(d) Weiteres Eluieren mit Benzol/Ether (200 ml, 85:15) liefert **7c** (0.35 g) vom Schmp. 197–198°C (Gesamtausb. **7c**: 1.4 g, 14%). IR-Vergleich mit photolytisch erhaltenem **7c**.

Umsetzung von Diphenylketen mit *p*-Anisalacetophenon (**6a**) (in Anlehnung an<sup>11</sup>): Frisch destilliertes Diphenylketen<sup>14</sup> (9.7 g, 50 mmol) und **6a** (11.9 g, 50 mmol) werden im Ölbad unter N<sub>2</sub> erhitzt (4 h, 135° Ölbadtemp). Das noch warme Gemisch wird in Benzol (100 ml) gelöst und an Kieselgel (300 g, Säule: 2.8 × 150 cm) chromatographiert.

(a) Eluieren mit Benzol (700 ml) liefert **9a** (6.45 g, 33%) vom Schmp. 128–130° (Lit.<sup>11</sup>: 130–131°C).

(b) Weiteres Eluieren mit Benzol (600 ml) liefert 4-(*p*-Methoxyphenyl)-3, 3, 6-triphenyl-1-oxa-5-cyclohexen-2-on (**17**) (11.6 g, 54%) vom Schmp. 179°C (aus Essigester) (Lit.<sup>11</sup>: 179–180°). IR (KBr): γ = 1760 (C=O), 1677, 1612, 1590 (C=C), 1265, 1250, 1040, 1025 cm<sup>-1</sup> (C-O-C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.27 (d, J = 6.5 Hz, 1H, CH-Aryl), 6.19 (d, J = 6.5 Hz, 1H, =CH). MS (70 eV): m/e = 432 (5%, M<sup>+</sup>), 388 (4%, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>), 238 (14%, **6a**), 194 (100%, Ph<sub>2</sub>C=C=O), 166 (4%, Ph<sub>2</sub>C). C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (432.52) Ber. C, 83.31; H, 5.59. Gef. C, 83.4; H, 5.60%.

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

#### LITERATUR

- Mitteilung: M. Regitz und H. Eckes, *Chem. Ber.* **113**, 3303 (1980).
- M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, *Tetrahedron Letters* **753** (1970).
- Übersicht: M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Ibid. Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1975).
- Hierzu zählt auch das hochreaktive Methylmetaphosphat (**8**, OCH<sub>3</sub> statt Ph), das mit N-Methylanilin abgefangen wurde: C. H. Clapp und F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6710 (1974).
- M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz und H. Eckes, *Chem. Ber.* **104**, 2177 (1971).
- H. Eckes und M. Regitz, *Tetrahedron Letters* **447** (1975).
- Weitere 7-phosphorylsubstituierte Norcaradiene und deren Konfigurationszuordnung in der 7-Position s. H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggai und H. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972) sowie G. Mass and M. Regitz, *Ibid.* **109**, 2039 (1976).
- Das gleiche Produkt entsteht bei der oxidativen Kupplung des Lithiumderivates von Benzyl-diphenylphosphan-oxid mit Kupfer(II)-bromid: J. Legler, Dissertation, Universität Münster (1971).
- E. Cherbuliez, B. Baehler, F. Hunkeler und I. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1812 (1961); A. Michaelis und F. Rothe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 1747 (1892).
- H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff, *Angew. Chem.* **91**, 945 (1979); *Ibid. Int. Ed. Engl.* **18**, 876 (1979).
- H. Staudinger und R. Endle, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 263 (1913).
- G. O. Schenck in A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, I. Aufl., S. 210. Springer Verlag, Berlin (1958).
- W. Walisch, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).
- L. J. Smith und H. H. Hoehn, *Org. Synthesis Coll. Vol.* **3**, 356 (1955).