

ARINE ALS ELEKTROPHILE REAGENTIEN II (Umsetzung mit Phosphinen)

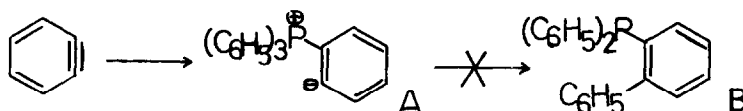
EINE VERBESSERTE DARSTELLUNGSWEISE VON 9-PHOSPHA-9-PHENYL-
FLUORENEN MIT ARINEN

E. Z b i r a l

Organisch Chemisches Institut der Universität W i e n

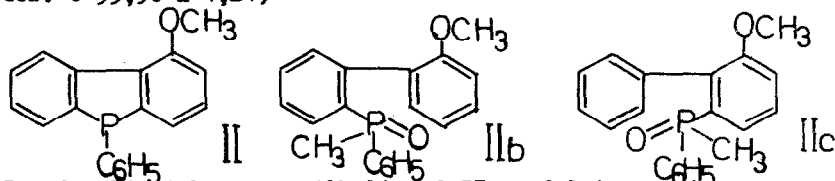
(Received 24 April 1964)

Im Hinblick auf die Ergebnisse, welche bei der Umsetzung mit Triphenyl-alkylenphosphoranen mit Arinen erhalten wurden ¹⁾, war es von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise Phosphine mit Arinen als elektrophile Reagentien reagieren. Als primäres Reaktionsprodukt ist ein Zwitterion A zu erwarten, das sich durch eine elektrophile Phenylwanderung in B umwandeln könnte.



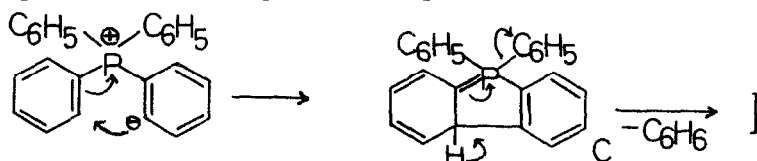
Als einziges Reaktionsprodukt erhält man jedoch neben unverändertem Ausgangsmaterial in 40%-iger Ausbeute das 9-Phospha-9-phenyl-fluoren I, welches erstmals von G.Wittig dargestellt worden ist ²⁾. In jüngster Zeit wurde diese Substanz auch von H.Hoffmann erhalten ³⁾. Grundsätzlich hätte man die Bildung von I auch einer Wasserstoffabstraktion am Triphenylphosphin vonseiten des Dehydrobenzols zuschreiben können, obgleich dies sehr unwahrscheinlich ist und bisher auch nicht beobachtet wurde. Dann hätte man aber beim Einsatz von 1-Methoxy-2,3-dehydrobenzol I erhalten müssen. Das war nicht der Fall. Bei Verwendung letzteren Arins entstand nämlich ein Methoxyl-substituiertes 9-Phospha-9-phenyl-fluoren (50%), dem auf Grund der anschließend zu besprechenden Reaktionen die Konstitution II (4-Methoxy-9-phenyl-9-phospha-fluoren zukommen muß. Vom vorläufig nicht kristallisierten Phosphin II ließ sich mit Methyljodid das

gut kristallisierende Phosphoniumsalz IIa mit dem Schmelzpunkt 210–212° herstellen ($C_{20}H_{15}PO$ Ber. C 55,55 H 4,17 Gef. C 55,90 H 4,24)

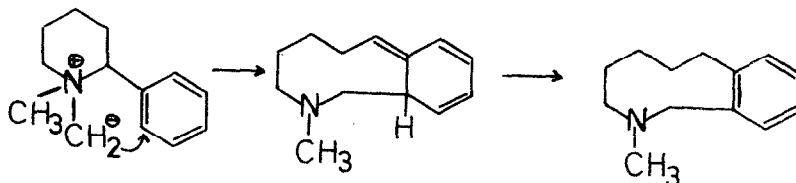


Bei der Einwirkung von Alkali auf IIa erfolgt erwartungsgemäß Sprengung einer P-C Valenz des 5-Ringes⁴⁾. Ob die Spaltung einheitlich verläuft, oder ob beide möglichen Phosphinoxyde IIb und IIc entstehen, kann zur Zeit nicht beantwortet werden, da das Phosphinoxyd nicht zur Kristallisation zu bringen war. Dieses konnte aber durch Erhitzen mit NaOH in Methylphenyl-phosphinsäure und 2-Methoxy-diphenyl gespalten werden⁵⁾. Letzteres wurde nach Entmethylierung zum 2-Hydroxy-diphenyl mit einer authentischen Probe verglichen.

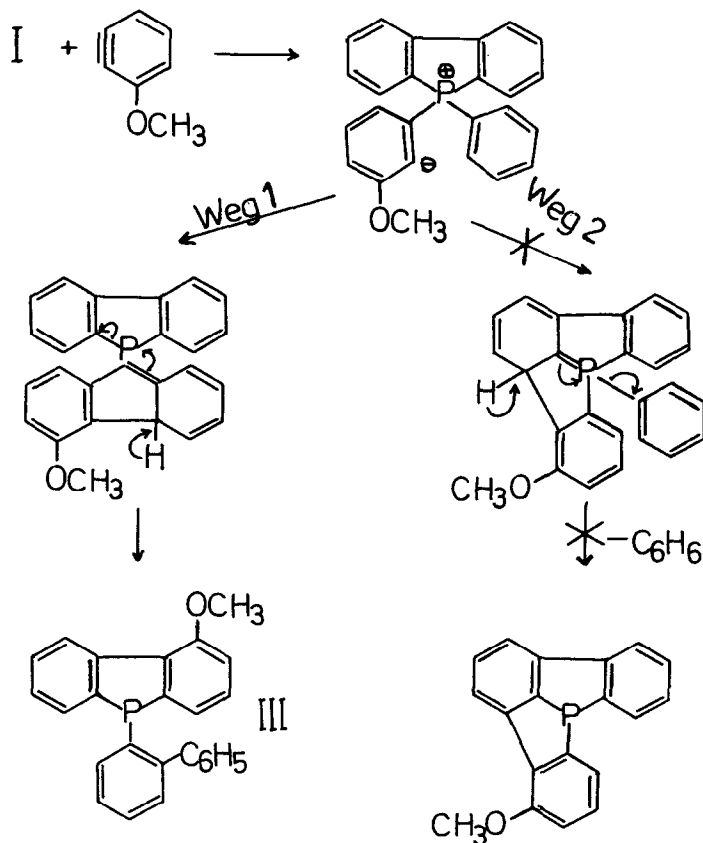
Der Bildung dieser Körperklasse kann man folgenden leicht verständlichen Mechanismus zugrundelegen. Das primäre Zwitterion A erleidet an einem der Arylreste einen nucleophilen Angriff durch das negative Ladungszentrum



Daß von C aus die Tendenz zum Übergang in I unter Eliminierung von C_6H_6 groß sein wird, ist leicht im Hinblick auf den dabei zu erwartenden Energiegewinn verständlich. Im übrigen fallen bemerkenswerte Ähnlichkeiten zur Sommelet-Umlagerung auf, für welche ein Beispiel jüngeren Datums angeführt sei⁶⁾.



Für die Bildung von II ist ein zur Entstehung von I analoges Reaktionsgeschehen zu formulieren. Die Stellung der Methoxylgruppe in II steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von R. Huisgen ⁷⁾, wonach der primäre Angriff eines Nucleopils auf das 1-Methoxy-2,3-dehydrobenzol praktisch ausschließlich in meta-Position erfolgt. Sehr ähnlich dürfte sich auch das Trivinylphosphin gegenüber Arinen verhalten. Als weitere Stichprobe für die Anwendbarkeit dieser neuartigen Reaktion wurde I selbst gewählt. Denn hier boten sich auf Grund des vorgeschlagenen Mechanismus zwei mögliche Reaktionswege an, obgleich der Weg 2 unwahrscheinlicher war.



Tatsächlich wird der Weg 1 eingeschlagen. Dem Reaktionsprodukt muß demnach in Analogie zu II die Konstitution III zukommen. (Schmelzpunkt 210°, C₂₅H₁₉PO Ber. C 81,98 H 5,18

Gef. C 81,88 H 5,14 Massenspektrum: Molekülspitze 366, sehr geringe Fragmentierung)

Weg 2 erschien deshalb als bemerkenswert, weil der Phosphor im Umlagerungsprodukt sehr starr verankert wäre. Ob man die Reaktionsweg etwa durch Einführung von geeigneten Substituenten in entsprechende Positionen erzwingen kann, soll noch untersucht werden.

Triphenylarsin dürfte, wie Informationsversuche zeigten, der Umsetzung mit Arinen nicht zugänglich sein. Dies scheint im Zusammenhang mit der bedeutend geringeren Nucleophilität des As zu stehen.

I.G.M.Campbell und Mitarbeiter stellten ebenso einige 9-Phospha-fluorene in Form ihrer P-Oxyde nach dem naheliegenden Syntheschema der Ringschlußreaktion von entsprechenden o-Arylsubstituenten enthaltenden Diarylphosphinsäuren dar. Die neu aufgefundene Synthese von 9-Phospha-fluorenen stellt eine mögliche und nützliche Alternative zu den bisherigen Gewinnungsmöglichkeiten dar.

Eine ziemliche Variationsbreite der Reaktion ergibt sich wahrscheinlich aus den mannigfaltigen Möglichkeiten des Ligandenaustausches am Phosphor. Untersuchungen darüber sind im Gange.

Aufrichtigen Dank schuldet der Autor dem "Van't Hoff-Fonds" für ein großzügig gewährtes Stipendium

Der Ciba AG, Basel, darf ich an dieser Stelle meinen Dank für bereitgestelltes Triphenylphosphin aussprechen

L I T E R A T U R

- 1) E.Zbiral, Monatsh. 95, (1964) im Druck
- 2) G.Wittig und G.Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580,44, (1953)
- 3) H.Hoffmann, Chem.Ber. 95,2563, (1962)
- 4) G.Wittig und A.Maercker, Chem.Ber. 97,748, (1964)
- 5) L.Horner, H.Hoffmann und H.G.Wippel, Chem.Ber. 91,64, (1958)
- 6) D.Lednicher und C.R.Hauser, J.Am.Chem.Soc. 79,4449, (1957)
- 7) R.Huisgen und J.Sauer, Angew.Chem. 72,91, (1960)
- 8) a) I.G.M.Campbell und J.K.Way, Proc.Chem.Soc. (1959),231
b) I.G.M.Campbell und J.K.Way, J.Org.Chem. (1961),2133
c) I.G.M.Campbell, R.C.Cookson und M.B.Hocking, Chem.Ind. (1962),359