Tetrahedron Letters No.10, pp. 753-756, 1970. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

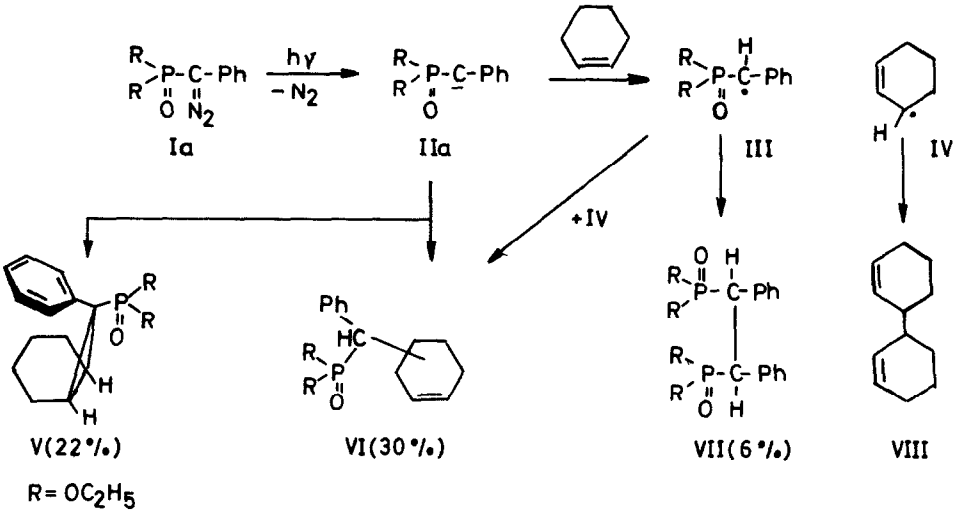
ÜBER DIE REAKTIVITÄT VON PHOSPHONO- UND PHOSPHINYLCARBENEN (1)

M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz
Institut für Organische Chemie der Universität, 66 Saarbrücken 11, Deutschland

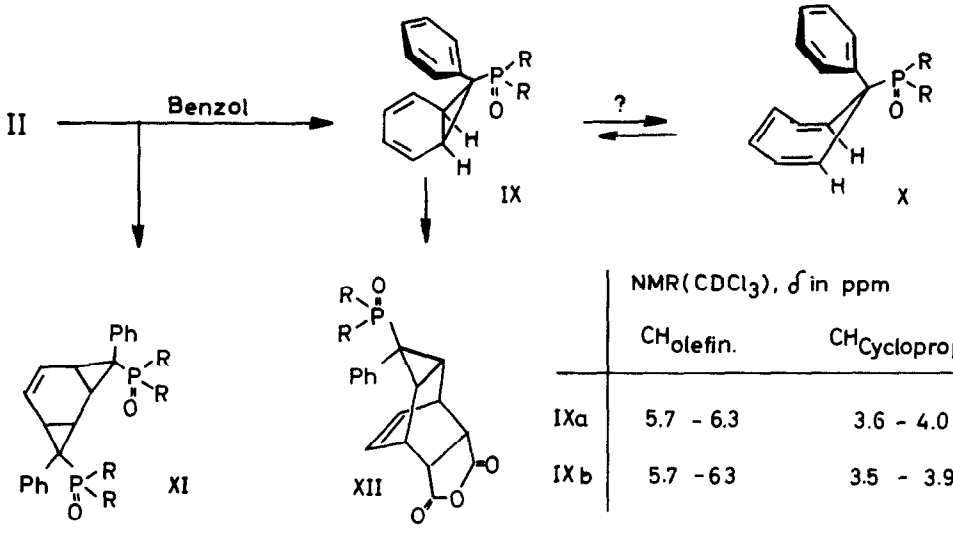
(Received in Germany 13 January 1970; received in UK for publication 26 January 1970)

PO-substituierte Carbene (2,3) sind im Gegensatz zu ihren Carbonylanalogen bisher weitgehend unerforscht. Wir haben einige Phosphono- und Phosphinylcarbene auf dem als sicher geltenden Wege der Photolyse (Philips HPK 125 W, Duran-50-Filter) entsprechender Diazoverbindungen (4,5) erzeugt und ihre Reaktivität untersucht.

Cyclohexen wird von Diäthylphosphono-phenyl-carben (IIa) zunächst zum 7-Diäthylphosphono-7-phenyl-norcaran (V) cyclopropaniert. Für endo-ständiges Phenyl spricht neben allgemeinen sterischen Gründen die starke Abschirmung von 2 der insgesamt 8 Methylenprotonen des Cyclohexanringes; sie erscheinen im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zusammen mit den Cyclopropanprotonen bei δ = 0.3 - 1.1 ppm. In etwas höherer Ausbeute geht IIa CH-Insertion zum Cyclohexenderivat VI ein. Daneben abstrahiert es Cyclohexen-Wasserstoff unter der Bildung von Diäthylphosphono-phenyl-methyl- und Cyclohexenyl-Radikal (III und IV), die in Form ihrer Dimeren VII und VIII isoliert wurden. Die Radikalkombination III + IV → VI (allylständiger Rest) ist ebenfalls möglich. Das Abstraktionsverhalten spricht zumindest für ein teilweises Abreagieren von IIa im Triplettzustand.



Mit Benzol bilden die Carbene IIa und b 1:1- bzw. 1:2-Addukte, denen die Strukturen IXa und b bzw. XIa und b zukommen. Die NMR-Daten (s. Formelschema) belegen eindeutig die Norcaradienstrukturen (6), ohne allerdings geringe Gleichge-

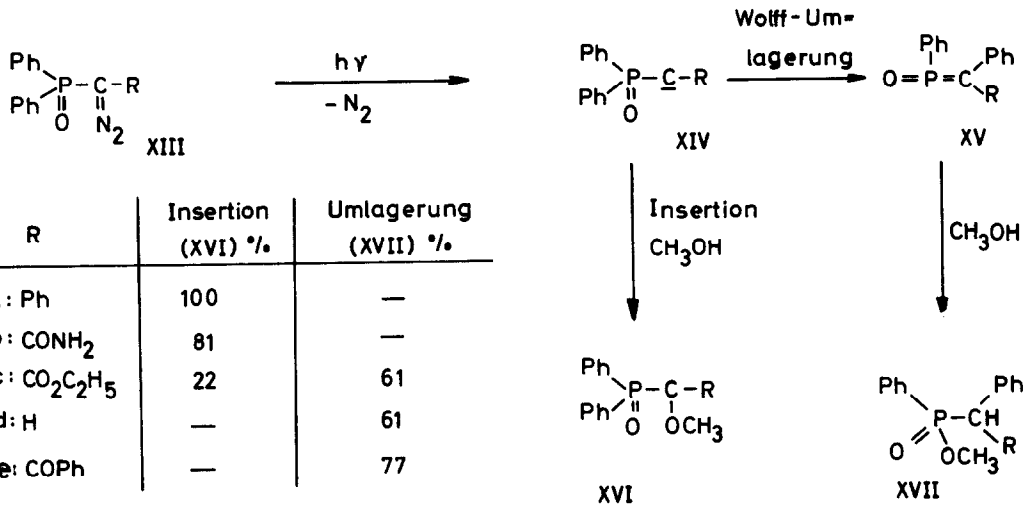


	NMR($CDCl_3$), δ in ppm	
	$CH_{olefin.}$	$CH_{Cyclopropan}$
IXa	5.7 - 6.3	3.6 - 4.0
IXb	5.7 - 6.3	3.5 - 3.9

a: R = OC_2H_5 b: R = OCH_3

wichtsmengen der valenzisomeren Cycloheptatriene Xa und b auszuschliessen. Die Frage der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird zur Zeit untersucht. IXa ist chemisch durch Hydrierung zum Norcaran V und durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zum Addukt XII charakterisiert. Diphenylphosphinyl-phenyl-carben (XIVa) liefert mit Benzol ebenfalls ein stabiles Norcaradien [IX, R = Ph; NMR ($CDCl_3$): δ = 5.6 - 6.3 ppm, 4 olefin. Protonen; δ = 3.3 - 3.7 ppm, 2 Cyclopropanprotonen], während das 1:1-Addukt mit Diphenylphosphinyl-carben (XIVd) in der Cycloheptatrienform vorliegt [X, H statt Ph, R = Ph; NMR ($CDCl_3$): δ = 5.1 - 5.7 ppm, 1.6-ständige Protonen; δ = 6.1 - 6.8 ppm, 2.3.4.5-ständige Protonen].

Die Photolyse von Phosphinyl-diazomethanen (XIII) in Methanol wurde vor allem auf eine mögliche Wolff-Umlagerung untersucht; sie sollte über die Carbene XIV und die PO-analogen Ketene XV zu den Phosphinsäureestern XVII führen [vgl. l.c. (2)]. Als Konkurrenzreaktion war die OH-Insertion zu den α-Methoxy-phosphinoxiden XVI zu berücksichtigen. Beide Wege werden mehr oder minder beschritten (Ausbeuten s. Formelschema). Bemerkenswert scheint die Tatsache, dass sich XIVe nur spurenweise unter Phenyl-Anionotropie vom Carbonyl- zum Carben-Kohlenstoff umlagert. Der XVIIe isomere Diphenylphosphinyl-phenylessigsäure-methylester



R	Insertion (XVI) %	Umlagerung (XVII) %
a: Ph	100	—
b: $CONH_2$	81	—
c: $CO_2C_2H_5$	22	61
d: H	—	61
e: COPh	—	77

wurde durch DC-Vergleich mit einer authent. Probe nachgewiesen. Die Strukturzuordnung der Isomeren erfolgte auf spektroskopischem Wege. Die Phosphinoxide XVIa-c zeigen im IR-Spektrum PO-Absorption bei 1182 - 1198 cm^{-1}, während sie bei den Phosphinsäureestern XVIIc-e bei 1218 - 1234 cm^{-1} auftaucht. Im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) findet man für XVIa-c das Methinproton als Dublett bei δ = 4.5 - 5.0 ppm (J = 11 - 13 Hz) und die OCH_3-Gruppe als Singulett bei δ = 3.3 - 3.4 ppm. In den Estern XVIIc-e erscheint das Methinproton (bzw. die CH_2-Gruppe von XVIId) ebenfalls als Dublett bei δ = 3.3 - 3.5 ppm aber mit J = 17.5 - 19 Hz; auch das OCH_3-Signal ist aufgespalten (δ = 3.6 - 3.7 ppm, J_{POCH} = 11 Hz). Ob die Spinzustände der Carbene für die Reaktionsrichtung verantwortlich sind, wird z.Z. untersucht.

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

Literatur

(1) X. Mitteilung über Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, IX. Mitteilung: M.Regitz und G.Himbert, Liebigs Ann.Chem. 1970 (im Druck).

(2) M.Regitz, W.Anschütz, W.Bartz und A.Liedhegener, Tetrahedron Letters 1968, 3171.

(3) D.Seyferth, P.Hilbert und R.S.Marmor, J.Am.chem.Soc. 89, 4811 (1967).

(4) M.Regitz, W.Anschütz und A.Liedhegener, Chem.Ber. 101, 3734 (1968).

(5) M.Regitz und W.Anschütz, Chem.Ber. 102, 2216 (1969).

(6) Zusammenfassung: G.Maier, Angew.Chem. 79, 446 (1967); Angew.Chem.internat. Edit. 6, 402 (1967).