

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN und HANS G. WIPPEL¹⁾Phosphororganische Verbindungen, XII²⁾**Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. September 1957)

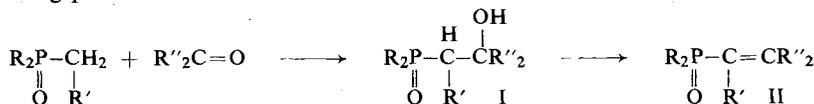
*Alexander Erminingeldovich Arbuzow,**dem erfolgreichen Forscher auf dem Gebiete der phosphororganischen Chemie,
zum 80. Geburtstag gewidmet*

Phosphinoxyde mit einer zum Phosphor nachbarständigen Methylengruppe enthalten aktiven Wasserstoff und setzen sich in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel mit einigen Ketonen zu Olefinen und Phosphinsäuren um.

Durch die Untersuchungen von F. CHALLENGER und I. F. WILKINSON³⁾ ist bekannt, daß bei der Nitrierung von Triphenylphosphinoxyd Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphinoxyd entsteht. Hieraus geht hervor, daß sich die Gruppe R₂PO als *meta*-dirigierender Substituent verhält. Die *meta*-dirigierende Wirkung eines Substituenten beruht nach neueren Vorstellungen auf seiner Fähigkeit, Elektronen mittels des induktiven oder mesomeren Effektes anzuziehen. Ist ein *meta*-dirigierender Substituent mit einem aliphatischen Rest verbunden, so bewirkt er auf Grund der gleichen Effekte eine Aktivierung der benachbarten CH₂-Gruppe im Sinne einer erleichterten Abspaltung von Protonen. Auf Grund dieser Überlegungen müßten auch Phosphinoxyde des Typs R₂P(O)-CH₂R eine aktivierte CH₂-Gruppe besitzen.

Die Vermutung wird durch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerevitinoff bestätigt. Während Triphenylphosphinoxyd mit Grignard-Verbindungen nicht reagiert, ergeben Methyl-diphenyl- und Benzyl-diphenyl-phosphinoxyd Wasserstoff, dessen Menge sich in Abhängigkeit von Dauer und Temperatur dem Wert 1 nähert. Die Phosphinoxyde lassen sich nach saurer Aufarbeitung fast quantitativ zurückgewinnen.

Da hiermit ein acidifizierender Einfluß der R₂PO-Gruppe bewiesen ist, war zu erwarten, daß sich geeignete Phosphinoxyde mit Carbonylverbindungen kondensieren lassen. Hierbei sollten Verbindungen der Formel I oder II oder aber deren Umwandlungsprodukte entstehen:

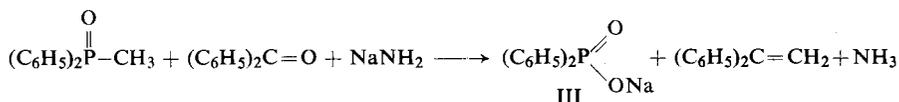


¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H. G. WIPPEL, Univ. Mainz 1957.

²⁾ XI. Mitteil.: H. HOFFMANN, L. HORNER und G. HASSEL, Chem. Ber. **91**, 58 [1958], vorstehend.

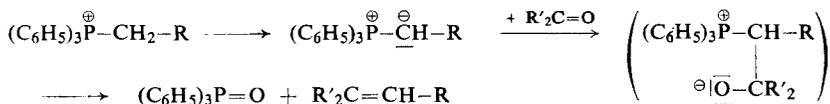
³⁾ J. chem. Soc. [London] **125**, 2675 [1924].

Setzt man diesen Vorstellungen entsprechend Methyl-diphenyl-phosphinoxyd in benzolischer Lösung in Gegenwart von Natriumamid mit Benzophenon um, so tritt in der Tat unter Ammoniak-Abspaltung Umsetzung ein. Als Reaktionsprodukte findet man die Diphenylphosphinsäure (III) bzw. deren Natriumsalz sowie einen Kohlenwasserstoff, der sich als 1.1-Diphenyl-äthylen identifizieren läßt.

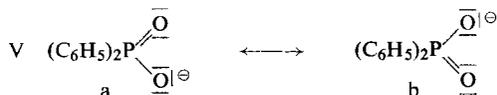


Ganz entsprechend kann aus Methyl-diphenyl-phosphinoxyd und Fluorenon Biphenylen-äthylen erhalten werden. Läßt man in analoger Weise Äthyl-diphenyl-phosphinoxyd mit Benzophenon reagieren, so erhält man als Kohlenwasserstoff 1.1-Diphenyl-propen-(1).

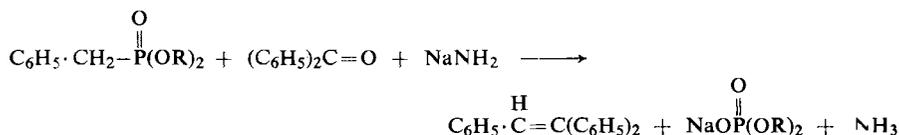
Das zunächst unerwartete Resultat legt einen Vergleich mit der kürzlich von G. WITTIG⁴⁾ entdeckten Olefinierungsreaktion nahe. Bei dieser wird ein geeignet substituiertes quartäres Phosphoniumsalz in Gegenwart bestimmter Kondensationsmittel mit einer Carbonylverbindung umgesetzt und ein Phosphinoxyd neben einem Olefin erhalten. Primär bildet sich hierbei aus dem Phosphoniumsalz ein Ylid, das auch isoliert und für sich eingesetzt werden kann. Das Ylid reagiert sodann mit der Carbonylkomponente zu einem instabilen Zwischenprodukt, welches in das energetisch begünstigte Phosphinoxyd und ein Olefin zerfällt:



Im vorliegenden Fall ist ein ähnliches Zwischenprodukt, nämlich das Anion der Verbindung I zu erwarten, das dann in Olefin und das Anion der Diphenylphosphinsäure zerfällt. Offenbar ist dieses Anion wegen der Mesomerie $Va \leftrightarrow b$ ebenfalls energetisch begünstigt, so daß seine Bildung das reaktionstreibende Moment sein dürfte.



Abschließend sei erwähnt, daß die Aktivierung P-ständiger Methylengruppen auch bei Phosphonsäureestern nachweisbar ist. Auch sie enthalten aktiven Wasserstoff und lassen sich unter den gleichen Bedingungen wie Phosphinoxyde mit Carbonylverbindungen kondensieren, z. B.



4) Angew. Chem. 68, 505 [1956].

Besonders stark ist die Aktivierung in den β -Carbonyl-phosphonsäure-estern, deren Eigenschaften nach verschiedenen neueren Arbeiten denen der β -Dicarbonylverbindungen ähneln⁵⁾.

Dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von Methyl-diphenyl-phosphinoxyd mit Benzophenon*: 2.2 g Methyl-diphenyl-phosphinoxyd (0.01 Mol) und 1.8 g Benzophenon (0.01 Mol) werden in 15 ccm absol. Benzol gelöst und mit ca. 1 g Natriumamid versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad spaltet sich Ammoniak ab, und der Kolbeninhalt erstarrt allmählich zu einem dicken Kristallbrei. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß läßt man erkalten, versetzt vorsichtig mit Eiswasser und trennt beide Schichten. Aus der wäßrigen Schicht werden durch Zugabe von Salzsäure 2.1 g (96 %) *Diphenylphosphinsäure* gefällt. Schmp. (aus Äthanol) 190–191°. Die Mischprobe mit einer authentischen Säure zeigt keine Depression.

Die Benzolschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es gehen 1.26 g (70 %) *1.1-Diphenyl-äthylen* über, Sdp.₁₄ 140–142°, Schmp. und Misch-Schmp. 6°.

2. *Umsetzung von Äthyl-diphenyl-phosphinoxyd mit Benzophenon*: Umsetzung und Aufarbeitung analog 1. Es wurden 51 % *Diphenylphosphinsäure* erhalten. Die Benzolschicht enthielt demnach noch unumgesetztes Benzophenon, das als Oxim entfernt wurde. Sodann konnte durch Destillation 1 g *1.1-Diphenyl-propen-(1)*, Sdp.₁₄ 152–155°, isoliert werden. Schmp. (aus Äthanol) und Misch-Schmp. 46–48°.

3. *Umsetzung von Methyl-diphenyl-phosphinoxyd mit Fluorenon*: 7.2 g Fluorenon (0.04 Mol) und eine Lösung von 8.8 g (0.04 Mol) des Phosphinoxyds in 50 ccm Benzol werden mit ca. 1.6 g Natriumamid 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und, wie unter 1. angegeben, aufgearbeitet. Es werden 8.2 g (93 %) *Diphenylphosphinsäure* isoliert. Aus dem Rückstand der benzolischen Phase wird mit tiefsiedendem Petroläther das monomere *Biphenylen-äthylen* ausgezogen und mit Brom in das Dibromid übergeführt. Zers.-P. ca. 139°.

4. *Umsetzung von Diäthyl-benzyl-phosphonat mit Benzophenon*: 9.0 g (0.04 Mol) Diäthyl-benzyl-phosphonat, 3.6 g (0.02 Mol) Benzophenon und 1.4 g (0.04 Mol) Natriumamid werden in 50 ccm Benzol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wird wie bei 1. aufgearbeitet und der Rückstand der Benzolphase destilliert. Die Fraktion Sdp.₁₃ 200–218° wird abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert; 4.5 g (88 % d. Th.) *Triphenyl-äthylen*, Schmp. und Misch-Schmp. 69–70°.

⁵⁾ G. M. KOSOLAPOFF und J. S. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4198 [1950]; N. KREUTZKAMP, Chem. Ber. **88**, 195 [1955]; B. A. ARBUZOW, Angew. Chem. **67**, 749 [1955]; A. N. PUDOWIK und N. M. LEBEDEWA, C. **1956**, 5529.