

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN
und VICENTE G. TOSCANO¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, XXXIV²⁾

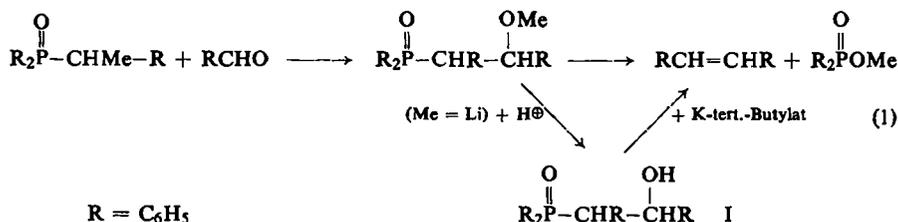
**Cyclopropanderivate aus metallierten Phosphinoxyden
und Olefinoxyden**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 25. Juli 1961)

γ -Hydroxy-phosphinoxyde, dargestellt aus metallierten Phosphinoxyden und Olefinoxyden, zerfallen beim Erwärmen in Gegenwart von Basen in Cyclopropanderivate und Phosphinsäure. γ -Hydroxy-phosphinoxyde liefern mit Thionylchlorid γ -Chlor-phosphinoxyde, die metallierbar sind und Cyclopropylphosphinoxyde bilden. Diese spalten bei geeigneter Substitution in Cyclopropanderivate und Phosphinsäure auf.

In der XII.³⁾ und XX.⁴⁾ Mitteilung dieser Reihe wurde berichtet, daß in Phosphinoxyden und Phosphonaten⁵⁾ ein Wasserstoffatom einer phosphorständigen Methylen-Gruppe durch Metall ersetzbar ist. Die so erhaltenen α -metallierten Phosphinoxyde reagieren mit Carbonylverbindungen, wobei der Verlauf der Umsetzung in gewissen Fällen von der Art des Metalles abhängt. Z. B. entstanden aus kaliummetalliertem Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Benzaldehyd Stilben und Diphenylphosphinsäure, während bei Lithiummetallierung ein β -Hydroxy-phosphinoxyd (I) erhalten werden konnte:



I zerfällt beim Behandeln mit Kalium-tert.-butylat glatt in Stilben und Diphenylphosphinsäure. Es sollte nunmehr geprüft werden, ob ein prinzipiell ähnlicher innermolekularer Zerfall, der dann zu Cyclopropanderivaten führen müßte, auch bei γ -Hydroxy-phosphinoxyden möglich ist. Versuche in dieser Richtung erschienen umso

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. V. G. TOSCANO, Univ. Mainz 1961.

²⁾ XXXIII. Mitteil.: H. HOFFMANN und D. MICHAEL, Chem. Ber. **95**, 528 [1962], vorstehend.

³⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 61 [1958].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. KLAHRE, Chem. Ber. **92**, 2499 [1959].

⁵⁾ Phosphinsäureester verhalten sich analog, vgl. XXXV. Mitteil.: L. HORNER, H. HOFFMANN, W. KLINK, H. ERTEL und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **95**, [1962], im Druck.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von γ -Hydroxy-phosphinoxyden: In eine Lösung von 0.1 mMol *Phenyllithium* in 100 ccm Äther werden unter Rühren, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 0.1 mMol des *Phosphinoxyds* eingetragen. Nach etwa einer Stde. wird die gelbrote Lösung mit dem *Olefinoxyd* versetzt, wobei sofort oder nach einiger Zeit Entfärbung eintritt und ein Niederschlag ausfällt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol, Chloroform oder Benzol umkristallisiert. Über die dargestellten γ -Hydroxyverbindungen orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Darstellung von γ -Hydroxy-phosphinoxyden $(C_6H_5)_2P(O) \cdot CHR \cdot CHR' \cdot CHR''OH$

R	R'	R''	Lösungs- mittel	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	P
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Tetra- hydro- furan	60	271–272	C ₂₇ H ₂₅ O ₂ P (412.4)	Ber. 78.61 Gef. 78.96	6.11 5.96	7.52 7.41
H	C ₆ H ₅	H	Äther	60	142–144	C ₂₁ H ₂₁ O ₂ P (336.4)	Ber. 74.98 Gef. 75.37	6.29 6.40	9.22 8.88
C ₆ H ₅	H	H	Äther	91	235–237	C ₂₁ H ₂₁ O ₂ P (336.4)	Ber. 74.98 Gef. 74.95	6.29 6.55	9.22 8.82
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Äther	85	270–272	C ₃₃ H ₂₉ O ₂ P (488.5)	Ber. 81.12 Gef. 80.73	5.98 5.99	
H	–[CH ₂] ₄ –*)	Äther	Äther	92	186–187	C ₁₉ H ₂₃ O ₂ P (314.4)	Ber. 72.58 Gef. 72.23	7.37 7.50	

*) identisch mit: $(C_6H_5)_2P(O) \cdot CH_2$ 

1-Phenyl-2- α -naphthyl-cyclopropan aus Diphenyl-[α -naphthylmethyl]-phosphinoxyd und Styroloxyd: 10.26 g (0.03 Mol) Diphenyl-[α -naphthylmethyl]-phosphinoxyd⁹⁾ und 3.6 g (0.032 Mol) Kalium-tert.-butylat werden in 80 ccm Toluol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. gerührt. Anschließend erhitzt man auf 70°, läßt 4 g (0.033 Mol) Styroloxyd in 20 ccm Toluol zutropfen und erhitzt nach beendeter Zugabe 12 Stdn. rückfließend. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der wäbr. Phase erhält man durch Ansäuern 5.9 g (90% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. 188–189°. Die Toluolphase wird eingedampft und der Rückstand destilliert, Sdp. 182–185°, 4.57 g (62.5% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 74–75°. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1026 und 860/cm.

C₁₉H₁₆ (244.3) Ber. C 93.39 H 6.61 Gef. C 93.18 H 6.83

1.2-Diphenyl-cyclopropan aus Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Styroloxyd: Analog vorstehender Vorschrift werden 2.17 g (37% d. Th.) *1.2-Diphenyl-cyclopropan* erhalten, Sdp._{0.3} 142–144°, n_D^{20} 1.5962 (Lit.¹⁰⁾; n_D^{20} 1.5960). Das IR-Spektrum ist mit einer Vergleichsprobe¹⁰⁾ identisch.

[3-Chlor-1-phenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxyd (III): 3.36 g (0.01 Mol) *[3-Hydroxy-1-phenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxyd* werden in 30 ccm Chloroform mit 4.75 g (0.04 Mol) *Thionylchlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und aus Benzol umkristallisiert. 2.7 g (77% d. Th.), Schmp. 208–209°.

C₂₁H₂₀ClOP (354.8) Ber. C 71.00 H 5.72 Cl 10.02 Gef. C 71.09 H 5.75 Cl 10.47

⁹⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN, G. KLAHRE, V. G. TOSCANO und H. ERTEL, Chem. Ber. 94, 1987 [1961].

¹⁰⁾ S. G. BEECH, J. H. TURNBULL und W. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1952, 4686.

[1-Phenyl-cyclopropyl]-diphenyl-phosphinoxid (IV): 2.4 g (6.7 mMol) III und 1 g (9 mMol) Kalium-tert.-butylat werden in 25 ccm Benzol 20 Min. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. bei 70° gerührt. Danach wird mit Wasser ausgeschüttelt und die Benzolphase eingedampft. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. 1.5 g (71% d. Th.), Schmp. 131–132°. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1026/cm.

$C_{21}H_{19}OP$ (318.3) Ber. C 79.22 H 6.02 Gef. C 79.13 H 6.20

Phenylcyclopropan aus [1-Phenyl-cyclopropyl]-diphenyl-phosphinoxid (IV): 0.953 g (3 mMol) IV und 0.4 g (10 mMol) gepulvertes Natriumhydroxyd werden in einer kleinen Destillationsapparatur auf 220° erhitzt. Hierbei destillieren 0.225 g (71% d. Th.) reines Phenylcyclopropan ab, das gaschromatographisch und IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

[3-Chlor-1.2.3-triphenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxid: Die Verbindung wurde durch Umsetzung der Hydroxyverbindung mit Thionylchlorid (s. o.) hergestellt. Ausb. 67% d. Th., Schmp. 234–236° (aus Äthanol).

$C_{33}H_{28}ClOP$ (507.0) Ber. C 78.17 H 5.57 Cl 6.98 Gef. C 77.94 H 5.72 Cl 6.91

1.2.3-Triphenyl-cyclopropan aus [3-Chlor-1.2.3-triphenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxid: 0.853 g (1.65 mMol) [3-Chlor-1.2.3-triphenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxid und 0.244 g (2.2 mMol) Kalium-tert.-butylat werden in 20 ccm Benzol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser versetzt und die organische Phase eingedampft. Der Rückstand wird mit gepulvertem Natriumhydroxyd 2 Stdn. auf 220° erhitzt und anschließend mit Äther extrahiert, die ätherlöslichen Anteile werden aus Äthanol umkristallisiert. 0.12 g (29% d. Th.), Schmp. 66–67°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von F. S. BRIDSON-JONES und Mitarbb.¹¹⁾ angegebenen überein.

$C_{21}H_{18}$ (270.3) Ber. C 93.28 H 6.72 Gef. C 93.11 H 6.65

¹¹⁾ F. S. BRIDSON-JONES, G. D. BUCKLEY, L. H. CROSS und A. P. DRIVER, J. chem. Soc. [London] 1951, 2999.