

Photochemische Umlagerungen von 1-Acyloxy-1-alkoxy- λ^5 -phosphorin-Derivaten

Manuel Constenla und Karl Dimroth*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

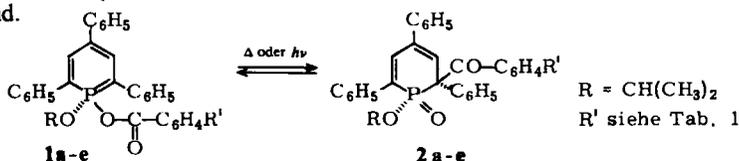
Eingegangen am 30. Januar 1976

Während bei den 1-Alkoxy-1-benzoyloxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-Derivaten **1a–e** photochemisch in Ausbeuten von 46–96% dieselben 1-Alkoxy-6c-benzoyl-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadiene **2a–e** isoliert werden, die auch bei der thermischen [1,3]-sigmatropen Umlagerung¹⁾ entstehen, wird das 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**3**) photochemisch so rasch weiter umgelagert, daß das Primärprodukt **4** nicht isoliert werden kann. Durch Einsatz des durch eine thermische [1,3]-sigmatrope Umlagerung von **3** leicht zugänglichen Zwischenprodukts **4** in die photochemische Reaktion entstehen die gleichen Sekundärprodukte wie aus **3**: Das Oxaphosphabicyclo[4.2.0]octadien **5** und 2,4,6-Triphenyltoluol (**6**). Durch Bestrahlung von **5** mit kurzweiligem Licht oder durch Erhitzen auf 160–180°C bildet sich durch eine photochemische bzw. thermische Cycloreversion **6**. Der Mechanismus der Photoreaktionen wird diskutiert.

Photochemical Rearrangements of 1-Acyloxy-1-alkoxy- λ^5 -phosphorin Derivatives

1-Alkoxy-1-benzoyloxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin derivatives **1a–e** form, in 46–96% yields, the same 1-alkoxy-6c-benzoyl-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadienes **2a–e** as they do via a thermic [1,3]-sigmatropic rearrangement¹⁾. On the other hand 1-acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**3**) rearranges photochemically so quickly that the primary product **4** cannot be isolated. As **4** is readily accessible by thermic [1,3]-sigmatropic rearrangement of **3**, the photolysis of **4** can be studied. The secondary photoproducts of **4** are the same as in the photolysis of **3**: the oxaphosphabicyclo[4.2.0]octadiene derivative **5** and 2,4,6-triphenyltoluene (**6**). Irradiation of **5** with violet light or thermolysis at 160–180°C yields **6** in a photochemical or thermic cycloreversion. The mechanism of the photorearrangements is discussed.

Vor einiger Zeit berichteten wir¹⁾, daß die 1-Alkoxy-1-benzoyloxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine **1a–e** leicht eine thermische [1,3]- bzw. [1,7]-sigmatrope Umlagerung zu 1-Alkoxy-6c-benzoyl-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadienen **2a–e** erfahren. Die Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht, dessen Einstellungsgeschwindigkeit und Gleichgewichtskonzentrationen eine Funktion des Substituenten R' am Benzoylrest sind.



¹⁾ M. Constenla und K. Dimroth, Chem. Ber. 107, 3501 (1974).

Faßt man den λ^5 -Phosphorin-Ring als ein dem Benzolring ähnliches, durch 6π -Delokalisierung stabilisiertes System auf²⁾, so entspräche diese Umlagerung in ihrem Typ einer intramolekularen thermischen Fries-Umlagerung.

Wir fanden, daß die gleiche Umlagerung auch bei längerem Stehenlassen der Lösungen im Tageslicht eintritt. Bestrahlt man die sauerstofffreien Lösungen von **1a–e** in absol. Cyclohexan mit einer 2000-Watt-Wolframlampe, deren intensivster Bereich zwischen 380–780 nm liegt, dann erhält man die bereits bei der thermischen Umlagerung beschriebenen¹⁾ Verbindungen **2a–e** präparativ in den in der Tab. 1 angegebenen Ausbeuten von 46–96%. Es wurde nicht versucht, die Ausbeuten durch Anwendung einer besser geeigneten Lichtquelle zu optimieren.

Tab. 1. Photoumlagerungen von **1** → **2**

	R'	λ_{\max} (nm) von 1 in Cyclohexan	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Ausb. (%)
a	H	421	15.0	46
b	CH ₃	420	16.6	41
c	OCH ₃	422	15.5	55
d	Cl	420	16.7	47
e	NO ₂	412	18.9	96

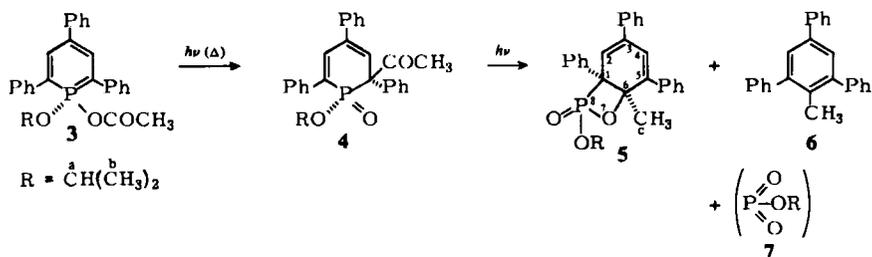
Die photochemische Umlagerung läßt sich ähnlich wie die früher beschriebene thermische Umlagerung durch Messung der UV-Spektren gut verfolgen. Man bestrahlt hierzu die Cyclohexanlösung in einer Küvette und mißt nach bestimmten Zeitintervallen. Das langwellige Maximum der Verbindungen **1a–e**, das je nach dem Substituenten R' zwischen 412 und 422 nm liegt, wird abgebaut, während gleichzeitig mit einem isosbestischen Punkt bei etwa 290 nm die kürzerwelligen Maxima von **2a–e** entstehen. Da bei der photochemischen und thermischen Umlagerung ein C-Atom einer Carbonylgruppe an C-6 des Phosphorinringes wandert, kann die photochemische und thermische Umlagerung zu dem sterisch gleichen Reaktionsprodukt führen. Tatsächlich findet man dieselben Reaktionsprodukte **2a–e**, bei denen die P=O- und die wandernde Benzoyl-Gruppe sich auf derselben Seite des Phosphacyclohexadienringes befinden.

Weitere Photoprodukte, die aus **2** bei längerer kurzweiliger Bestrahlung gebildet werden, haben wir bisher nicht untersucht.

Auch 1,1-Bis(benzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin¹⁾ erfährt bei der Bestrahlung mit langwelligem Licht von 465 nm in sehr einheitlicher Weise eine zu **1** → **2** analoge Umlagerung zum 6c-Benzoyl-1-benzoyloxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien. Wie die UV-Spektren nach kurzen Bestrahlungszeiten zeigen, tritt auch hier unter Abbau des bei etwa 400 nm liegenden langwelligen Maximums und Bildung eines bei 340 nm liegenden Maximums ein isosbestischer Punkt bei 360 nm auf. Im präparativen Ansatz in Cyclohexan, den wir mangels einer geeigneten monochromatischen Lichtquelle wieder mit der Wolframlampe durchführen mußten, entstand aus der ursprünglich gelben Lösung in Cyclohexan nach einiger Zeit eine tiefgrüne Lösung, aus der wir das 6c-Benzoyl-1-benzoyloxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- $1\lambda^5$ -phospha-2,4-cyclohexadien nur in einer Ausbeute von 28% in Form blaßgelber Kristalle isolieren konnten.

^{1) 2)} W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

Als wir anstelle der 1-Benzoyloxy- λ^5 -phosphorine **1a–e** 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**3**) mit der Wolframlampe in einem bis 300 nm durchlässigen Durangefäß unter Kühlung auf etwa 20°C in Cyclohexan unter Stickstoff bestrahlen, erhielten wir nicht das erwartete erste Umlagerungsprodukt **4**, sondern nur dessen Folgeprodukte **5** und **6** in Ausbeuten von 50–55% bzw. 15–20%. Das weitere zu erwartende Spaltprodukt **7**, der hypothetische Ester $(\text{CH}_3)_2\text{CHOPO}_2$ (**7**), ließ sich nicht direkt aus dem Reaktionsgemisch isolieren.



7 konnte jedoch leicht durch seine Folgeprodukte nachgewiesen werden: Schüttelt man die bestrahlte Cyclohexan-Lösung mit Wasser aus, so erhält man den Phosphorsäureisopropylester, während beim Durchschütteln mit Methanol der Phosphorsäureisopropylester-methylester entsteht. Beide Ester wurden durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert.

Da sich andererseits **4** sehr leicht aus **3** durch eine thermische Umlagerung darstellen läßt, konnten wir durch einen analytischen Versuch mit annähernd monochromatischem Licht von 332 nm zeigen, daß sich **4** rascher als **3** in die präparativ gefundenen Folgeprodukte **5**, **6** und **7** umlagert. Bei einer Bestrahlung mit längerwelligem Licht von 465 nm bleibt **4** dagegen unverändert. Läßt man andererseits auf **3** nur langwelliges Licht von 465 nm einwirken, dann lagert es sich genau wie die 1-Benzoyloxy- λ^5 -phosphorine **1a–e** nur in **4** um. Die photochemischen Umlagerungen sind also von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts abhängig. Für die Umlagerung von **3** \rightarrow **4** ist langwelliges, für die von **4** \rightarrow **5** + **6** kurzwelliges Licht notwendig. Die Rolle von **5** als mögliches Zwischenprodukt bei der Bildung von **6** ist noch nicht vollständig geklärt. Bei der Bestrahlung von **4** mit einer W-Lampe entstehen **5** und **6**. Da **5** unter diesen Bedingungen nachweislich photostabil ist, werden also bei der Bestrahlung mit langwelligem Licht (W-Lampe) **5** und **6** nebeneinander aus **4** gebildet. Durch UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe) wird dagegen **5** in hoher Ausbeute in **6** umgewandelt. Es bedarf daher weiterer Untersuchungen, ob unter diesen Bedingungen **5** und **6** ebenfalls nebeneinander aus **4** entstehen und **5** zusätzlich in **6** umgewandelt wird, oder ob **6** ausschließlich über **5** aus **4** gebildet wird.

Zur Konstitution der Bestrahlungsprodukte **5** und **6**

Die Konstitutionsermittlung von **6** war insofern unproblematisch, als uns aus einer nicht veröffentlichten Arbeit von Saure³⁾ ein Vergleichspräparat des 2,4,6-Triphenyltoluols zur Verfügung stand, mit dem sich **6** als identisch erwies.

³⁾ M. Saure, Dissertation, Univ. Marburg 1959.

In Zusammenhang mit anderen Problemstellungen anlässlich der Konstitutionsermittlung des 2-Nitro-1,3,5-triphenylbenzols⁴⁾ hatten wir den durch Reaktion von 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz mit Acetessigester in seiner Konstitution eindeutig gesicherten 2,4,6-Triphenylbenzoesäureester⁵⁾ mit Lithiumalanat zum 2,4,6-Triphenylbenzylalkohol reduziert, diesen mit Thionylchlorid in das entsprechende 2,4,6-Triphenylbenzylchlorid übergeführt, das dann durch nochmalige Reaktion mit Lithiumalanat zum 2,4,6-Triphenyltoluol reduziert wurde.

Die Strukturermittlung des Reaktionsproduktes **5** dagegen war schwieriger. Trotz vieler Bemühungen gelang es uns nur, **5** als schwach gelbliches Pulver, jedoch nicht kristallisiert, zu gewinnen. Durch Elementaranalyse und hochauflösende Massenspektroskopie wurde die Summenformel $C_{28}H_{27}O_3P$ ermittelt. Aus den Untersuchungen der UV-, IR-, 1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten, auch aus dem thermischen und chemischen Verhalten der Verbindung, ergab sich schließlich die angegebene bicyclische Struktur **5**. Das UV-Absorptionsmaximum in Äthanol liegt bei 268 nm ($\epsilon = 19700$) mit einer schwachen Schulter bei 258 nm. Im IR beobachtet man keine C=O-Frequenz, jedoch die der konjugierten Doppelbindungen bei 1600 cm^{-1} und die der P=O-Bindung bei 1250 cm^{-1} . Das Massenspektrum unterscheidet sich in seinem Zerfallsschema völlig von dem des isomeren **4**. Während bei **4** der M^+ -Peak ($m/e = 442$) nur 3% beträgt und bei 320 kein Peak auftritt, erscheint bei **5** neben dem M^+ -Peak von 442 (16%) durch Abspaltung von $C_3H_7PO_3$ (**7**) ein m/e -Peak von 320 als 100%-Peak, der dem Kation von **6** entspricht.

Dies veranlaßte uns auch zu dem präparativen Versuch, **5** thermisch zu **6** zu spalten. Tatsächlich erhielten wir bei der Destillation von **5** bei 160–180°C im Wasserstrahlvakuum im Kugelrohr neben einer bei der Aufarbeitung mit Wasser stark sauer reagierenden wäßrigen Phase die Verbindung **6**, allerdings nur in mäßiger Ausbeute.

Das 1H -NMR-Signal bei 2.32 ppm der CH_3 -Gruppe ($COCH_3$) von **4** ist bei **5** nach 1.38 ppm (c) verschoben. Auch bei den Absorptionen der olefinischen Protonen an C-3 und C-5 tritt eine wesentliche Änderung ein: Die Kopplung $^4J_{H-H} = 2\text{ Hz}$ von **4** der beiden bei 7.10 und 6.51 ppm liegenden doppelten Dubletts sowie $^3J_{P-H} = 36\text{ Hz}$ für das 3-H und $^3J_{P-H} = 20\text{ Hz}$ für das 5-H verschwinden. Bei **5** findet man hierfür bei 6.74 ppm nur noch eine einzige P–H-Kopplung von 39 Hz, während das zweite H-Atom nur noch ein Singulett bei 6.85 ppm liefert. Die 39 Hz-Kopplung entspricht der Größe eines in β -Stellung über 3 σ -Bindungen mit dem P-Atom verbundenen H-Atoms⁶⁾. Sie sollte also von der Kopplung von 2-H mit dem Phosphor, das Singulett von dem 4-H-Atom stammen. Eine starke Verzerrung des ungesättigten Sechsrings aus der Ebene, wie das bei **5** der Fall sein müßte, stände mit diesen Daten im Einklang. Die gleiche Kopplungskonstante von 39 Hz findet man auch im nicht H-entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum. Daneben tritt noch eine kleinere Kopplung von 9 Hz auf, die von der Kopplung des P-Atoms mit dem α -H-Atom der Isopropoxygruppe stammt. Im H-entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Phosphors bei -5.4 ppm (gegen 85 proz. H_3PO_4) als scharfer Peak, während es in **4** bei -26.0 ppm liegt. Eine weitere wichtige Stütze für die angenommene Struktur **5** liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum: Man findet zwei mit dem Phosphor koppelnde quartäre C-Atome bei 132 (C-1) und 108 ppm (C-6) (bezogen auf CS_2) mit der erwarteten Kopplung

⁴⁾ K. Dimroth und G. Bräuninger, *Angew. Chem.* **68**, 519 (1956).

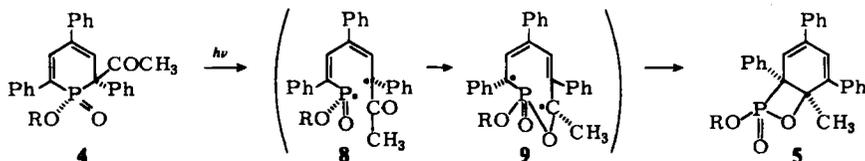
⁵⁾ K. Dimroth und G. Neubauer, *Chem. Ber.* **92**, 2042 (1959).

⁶⁾ T. H. Siddall und C. A. Prohaska, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2504 (1962).

von $^1J_{13C-P} = 12$ bzw. $^2J_{13C-P} = 9$ Hz. Eindeutig zugeordnet werden können auch das C-Atom 2 als sp^2 -C-Atom bei 68 ppm mit $^2J_{13C-P} = 12$ Hz und die C-Atome der Isopropoxygruppe, von denen die Signale der CH-Gruppe (a) bei 121 ppm ($^2J_{13C-P} = 6$ Hz) und die der beiden CH_3 -Gruppen (b) bei 160–161 ppm liegen, wo auch das der CH_3 -Gruppe (c) erscheint. Schließlich ließ sich aus **5** auch auf chemischem Wege durch Einwirken von Säuren (48 stdg. Kochen in Eisessig) 2,4,6-Triphenyltoluol gewinnen. Auch bei 8 stdg. Erhitzen von **5** mit 50 proz. Natriummethylat-Lösung konnten wir 2,4,6-Triphenyltoluol erhalten.

Zum Mechanismus der Photoreaktion

Die Photoreaktion von λ^5 -Phospha-2,4-cyclohexadien-Derivaten ist u. W. bisher noch nicht untersucht worden. In Arbeiten mit *Städe* und *Hettehe*⁷⁾ wurde die Photochemie von 1-Alkoxy-1-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien-Derivaten mit einem Alkoxyrest oder H-Atom an C-6 studiert. Bei diesen Verbindungen erfolgt bei der Bestrahlung lediglich eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zu einem λ^5 -Phosphabicyclo[2.2.0]hexan-Derivat. Diese Reaktion entspricht in ihrem Verlauf der seit langem bekannten Photoreaktion von Isopyrociferol oder Pyrociferol in ihre beiden Photopyrociferole⁸⁾. Befindet sich jedoch an C-6 eine Carbonylgruppe wie bei **4**, dann kommt die zweite, in der Reihe von 2,4-Cyclohexadien-Derivaten bekannte Photoreaktion, wie sie z. B. der Umwandlung von Ergosterol in das Präcalciferol entspricht, zum Zuge: die Öffnung des Sechsrings an der Einfachbindung zwischen C-1 und C-6, in unserem Falle zwischen dem P-Atom und C-6. Als Primärprodukt kann man das Diradikal **8** mit einem Phosphinyl- und einem C-Radikal annehmen, das dann einerseits, bedingt durch die hohe P–O-Bindungsenergie, mit dem Carbonyl-C-Atom die P–O-Bindung (**9**), andererseits, begünstigt durch die sterischen Verhältnisse, die C–C-Bindung zum Sechsring des bicyclischen Derivates



5 bildet^{*)}. Wenn auch analoge photochemische Reaktionen in der Reihe phosphororganischer Verbindungen nicht bekannt sind, so ist doch die leichte photochemische P–O-Bildung aus β -Ketophosphorigsäure-triestern⁹⁾ sowie die photochemische Entstehung von Phosphinylradikalen¹⁰⁾ beschrieben worden. Ob und auf welche Weise das 2,4,6-Triphenyltoluol unmittelbar aus **4** bei der Bestrahlung entsteht, läßt sich nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nicht mechanistisch erklären.

^{*)} Anmerkung bei der Korr. (1. 3. 1976): Eine andere Möglichkeit wurde von Prof. K. Gollnick, München, diskutiert (Privatmitteilung): **4** geht photochemisch in einen $[\pi, \pi^*]$ -Zustand über, der durch Valenzisomerisierung unter (conrotatorischer) P-1/C-6-Bindungsöffnung ein Ylid der Metaphosphonsäure (fünfbündiger Phosphor der Koordinationszahl 3) bildet, welches schließlich in einer intramolekularen (thermischen) Wittig-Reaktion **5** ergibt.

⁷⁾ W. Städe, A. Hettehe und K. Dimroth, nicht veröffentlicht.

⁸⁾ K. Dimroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 1631 (1937); W. G. Dauben und G. J. Fonken, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4060 (1959).

⁹⁾ C. E. Griffin, W. G. Bentrude und G. H. Johnson, Tetrahedron Lett. 1969, 969.

¹⁰⁾ Zusammenfassende Literatur: Organophosphorus Chemistry, Vol. 3, 231, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London 1972.

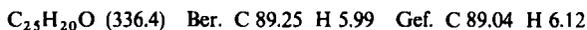
Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danken wir für ein Stipendium, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden für die meisten Versuche besonders gereinigt: Cyclohexan mit konz. Schwefelsäure und etwas SO_3 , dann mit Wasser geschüttelt, mit CaCl_2 getrocknet und über P_2O_5 destilliert, über basisches Al_2O_3 , Akt.-Stufe I, filtriert, über Natrium im N_2 -Strom sauerstofffrei destilliert und aufbewahrt. Benzol wurde über P_2O_5 destilliert, über eine Säule aus basischem Al_2O_3 filtriert und zweimal unter N_2 über Natrium destilliert und aufbewahrt. 1,4-Dioxan wurde 4 Tage mit KOH-Plättchen geschüttelt, über eine Säule mit basischem Al_2O_3 filtriert und zweimal unter N_2 über Natrium destilliert und aufbewahrt, Decalin wurde zweimal über P_2O_5 im N_2 -Strom destilliert, über eine Al_2O_3 - (basische) Säule chromatographiert und über Natrium und Reinststickstoff aufbewahrt.

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, nicht korrigiert. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian-T-60 und Varian XL-100-15 (δ -Werte, TMS innerer Standard). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 437 (KBr-Preßlinge). — UV-Spektren: Beckman-Acta-V-Spektrometer. — Massenspektren: Varian-MAT 711 mit dem Rechner Varian-Spektrosystem. Bei geringerer Auflösung Messungen mit dem Atlas CH4.

2,4,6-Triphenylbenzylalkohol (bearbeitet von M. Saure³¹): Zu einer Lösung von 3.8 g (10 mmol) 2,4,6-Triphenylbenzoesäure-äthylester in 50 ml absol. Äther tropft man unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemp. im Laufe von 30 min eine Suspension von 0.8 g (15 mmol) LiAlH_4 in 75 ml absol. Äther unter Rühren ein. Auf ein Filtrieren der nicht klaren Reagenzlösung wird wegen deren Luftempfindlichkeit verzichtet. Nach 2stdg. Erhitzen des milchig-trüben Reaktionsgemisches am Rückflußkühler wird unter Rühren nacheinander mit 5 ml Äthylacetat, 200 ml Wasser und 10 ml 2 N H_2SO_4 zersetzt. Dabei bilden sich zwei klare Schichten. Nach dem Abtrennen der hellgelben, äther. Lösung wird nochmals ausgeäthert und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt, das nach dem Abdestillieren des Äthers als hellgelbe, feste Masse zurückbleibt, beträgt 3.1 g (92.5%). Der Alkohol ist gut löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Äther, schwer löslich in den niedrigen Alkoholen und unlöslich in Wasser. Er kristallisiert aus Methanol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 122–124°C und 133–134°C.



Zerewitinoff-Bestimmung: 125.57 mg Substanz entwickeln 9.25 ml CH_4 (20°C, 720 Torr). Ber. H 0.30 Gef. H 0.29.

2,4,6-Triphenylbenzylchlorid³¹: Zu 3.4 g (10 mmol) 2,4,6-Triphenylbenzylalkohol in 20 ml Chloroform läßt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam 5.5 g = 3.4 ml (50 mmol) frisch dest. SOCl_2 eintropfen. Dabei tritt sofort eine heftige Gasentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 h auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Von dem wieder erkalteten, gelben Reaktionsgemisch destilliert man i. Vak. das Lösungsmittel und das überschüssige SOCl_2 ab. Es bleibt ein ständig zäher werdendes, gelbes Öl zurück, das schließlich nach einigen Stunden zu einer festen Masse erstarrt. Ausb. 3.5 g. Die Umkristallisation aus 20 ml Äthanol/Benzol (3 : 1) liefert 3.2 g (92%) farblose Nadeln vom Schmp. 121–122°C. Die Verbindung ist gut löslich in Benzol, Chloroform, Äther, in der Hitze in Eisessig, wenig in Äthanol.



2,4,6-Triphenyltoluol (6): 3.5 g (10 mmol) 2,4,6-Triphenylbenzylchlorid in 50 ml absol. Äther läßt man unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit langsam in eine Suspension von 1.2 g (30 mmol) LiAlH_4 in 80 ml absol. Äther einfließen. Nach beendeter Zugabe wird 1 h unter Rück-

fluß erhitzt und die Reaktionslösung dann in 200 ml Wasser, dem 20 ml 2 N H_2SO_4 zugesetzt sind, eingerührt. Die äther. Schicht wird abgetrennt und nachgeäthert, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abgedampft. Ausb. 2.8 g (87%) farbloses, festes Rohprodukt. Der Kohlenwasserstoff ist in allen unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Aus Äthanol kristallisiert er in farblosen, regelmäßigen Nadeln vom Schmp. 111–112°C.

$C_{25}H_{20}$ (320.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.48 H 6.27

Bestrahlungen mit Licht einer Wolframlampe: Hierzu wurde eine Wolframlampe 2000 W der Firma Philips verwendet, der Strahlungsfluß zwischen 300 und 400 nm beträgt 2–12%.

Bestrahlungen im Quarz-Ultraviolett: Diese wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner Typ TQ 150/Z1 der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH in einer Zwangsumlaufapparatur (Quarz/Duran 50) der Firma Otto Fritz GmbH, Hofheim am Taunus, durchgeführt, wobei alle Bestrahlungen zwischen 16 und 20°C thermostabilisiert werden.

UV/Vis-spektroskopische Messungen der photochemischen Reaktionen: Bei diesen Versuchen wurde eine optische Bank verwendet. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe der Firma Osram Typ XBO 150 W/1. Hinter der Lichtquelle befand sich ein Kondensator-Linsensystem, danach ein Wärmefilter Typ KG 2, Dicke 2 mm, der Firma Schott und Gen., Mainz, und der entsprechende Präzisionslinienfilter. Am Spektralphotometer Beckman-Acta-V wurde das Spektrum bei Raumtemp. diskontinuierlich gegen die Bestrahlungszeit gemessen. Die Lösungen werden direkt in der Meßküvette bestrahlt, man vermeidet dadurch den Kontakt mit Luftsauerstoff und erhält einheitliche Bedingungen.

Zur Photoumlagerung der in Tab. 1 aufgeführten 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine **1 a–e** wurden diese in absol., sauerstofffreiem Cyclohexan mit sichtbarem Licht belichtet. Die Aufarbeitung und Reindarstellung erfolgten wie bei den thermischen Umlagerungen beschrieben¹⁾. Die erhaltenen reinen, kristallisierten 6c-Benzoyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadiene **2 a–e** (Ausbeuten s. Tab. 1) erwiesen sich als identisch mit den bei der Thermolyse entstandenen Verbindungen. Beim Erhitzen in Lösung lagern sich die Photoprodukte **2** wieder bis zu einem Gleichgewicht in die Ausgangsprodukte **1** um.

Photochemische Umlagerung von 1,1-Bis(benzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin: 0.54 g werden 45 min, wie weiter unten beschrieben, in reinem Cyclohexan mit der Philips-Lampe in einem Duran-Gefäß bestrahlt, wobei sich die gelbe Lösung grün färbt. Anschließend wird i. Vak. eingengt, mit Wasser gewaschen, über Nacht im Exsiccator über $CaCl_2$ i. Vak. getrocknet und in wenig Benzol/Aceton (2:1) aufgenommen. Man trennt an einer Säule mit Kieselgel der Akt.-Stufe IV. Mit reinem Benzol erhält man als erste Fraktion unpolare Nebenprodukte und etwas Ausgangssubstanz. Mit Aceton/Benzol (2:1) wird eine zweite Fraktion eluiert. Nach Eindampfen i. Vak. zur Trockene wird in wenig Aceton gelöst und mit wenig Petroläther gefällt. Man kristallisiert erneut aus Aceton/Petroläther (Sdp. 60–80°C) um und erhält 152 mg (28%) 6c-Benzoyl-1-benzoyloxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 198 bis 199°C.

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.8 ppm (1H, q, ⁴ J_{H-H} = 2 Hz, ³ J_{P-H} = 22 Hz), 5-H; 7.4–8.1 (21 H, m), Phenylprotonen und 3-H. – UV/Vis (1,4-Dioxan): 371 nm (ϵ = 4040). – IR: 1730 cm^{-1} (C=O Ester), 1660 (C=O Arylketon), 1240 (P=O).

$C_{37}H_{27}O_4P$ (566.6) Ber. C 78.46 H 4.81 Gef. C 78.74 H 4.96

Photoreaktion von 6c-Acetyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (4): 0.86 g (1.94 mmol) **4**¹⁾ werden in einem bis 300 nm durchlässigen Kolben aus Duranglas unter Reinststickstoff in absol. sauerstofffreiem Cyclohexan suspendiert und unter Rühren und Kühlung

mit Wasser in einem Duranmantel bei 16–20°C 22 h mit einer 2000-Watt-Wolframlampe (Philips) bestrahlt. Danach hat sich alles gelöst. Man engt i. Wasserstrahlvak. bei höchstens 29°C ein und schüttelt mehrmals mit Wasser aus, bis die wäßrige Lösung nicht mehr sauer reagiert. Nach Eindampfen der wäßrigen Lösungen i. Vak. auf etwa 0.5 ml wird das ¹H-NMR-Spektrum des entstandenen *Phosphorsäure-isopropylesters* gemessen.

¹H-NMR (D₂O, TMS äußerer Standard): δ = 1.20 ppm (6H, d, ³J_{H-H} = 6 Hz); 4.5 (1H, ³J_{H-H} = 6 Hz, ³J_{P-H} = 8 Hz).

Schüttelt man die bestrahlte Cyclohexanlösung mit der zweifach molaren Menge Methanol und extrahiert mit Wasser, so wird nach dem Einengen der *Phosphorsäure-isopropylester-methylester* erhalten.

¹H-NMR (D₂O/CF₃CO₂H, TMS äußerer Standard): δ = 1.22 ppm (6H, d, ³J_{H-H} = 6 Hz); 3.60 (3H, d, ³J_{P-H} = 11 Hz); 4.5 (1H, m, ³J_{H-H} = 6 Hz, ³J_{P-H} = 8 Hz).

Die Cyclohexanlösung wird nach dem Auswaschen mit Natriumsulfat getrocknet und bei 20°C i. Vak. eingedampft, mit trockenem, sauerstofffreiem Benzol aufgenommen und an Kieselgel Woelm (Akt.-Stufe IV) zunächst mit reinem Benzol chromatographiert, wobei man 190 mg einer im UV-Licht blauviolett fluoreszierenden Substanz vom Schmp. 111°C (aus Äthanol) erhält. Sie ist identisch mit *2,4,6-Triphenyltoluol* (6).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 ppm (3H); 7.30 (17H). – IR (KBr): 3060–3000, 2920–2980 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 244 nm (ε = 30000). – MS: m/e = 320 (100%); 305.

Nach weiterem Nachwaschen der Kieselgelsäule mit 20 ml trockenem Benzol wird mit Benzol/Aceton (2 : 1) eluiert, die Lösung i. Vak. abgedampft und in Diäthyläther aufgenommen. Der nicht kristallisierende, schwach gelbliche Rückstand wird bei 40°C i. Vak. über Paraffinschnitzel und CaCl₂ getrocknet: *8-Isopropoxy-6-methyl-8-oxo-1,3,5-triphenyl-7-oxa-8-phosphabicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien* (5).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.74 ppm (3H, d, ³J_{H-H} = 6 Hz); 0.88 (3H, d, ³J_{H-H} = 6 Hz); 1.38 (3H, s); 4.85 (1H, m, ³J_{H-H} = 6 Hz, ³J_{P-H} = 9 Hz); 6.74 (1H, d, ³J_{P-H} = 39 Hz); 6.85 (1H, s); 7.2–7.5 (15H, m). – ¹³C-NMR (CDCl₃, gegen CS₂; Bezifferung nach Formelbild 5): 160–161 ppm (C₆, C₂); 132 (¹J_{P-C} = 12 Hz, C-1); 121 (²J_{P-C} = 6 Hz, C₄); 108 (²J_{P-C} = 9 Hz, C-6); 68 (²J_{P-C} = 12 Hz, C-2); 60 (C-3); 64 (C-5); 56 (C-4); 75–85 (aromat. C). – ³¹P-NMR (CDCl₃, gegen 85proz. H₃PO₄ als äußeren Standard): δ = -5.4 ppm (1P, q, ³J_{P-H} = 38 Hz, ³J_{P-H} = 9 Hz). – UV (Äthanol): λ_{max} = 268 nm (ε = 19700), Schulter bei 258 (18400). – IR (KBr): 1250 cm⁻¹ (P=O). – MS: m/e = 442 (M⁺); 400, 358, 320 (100%), 294.

C₂₈H₂₇O₃P (442.5) Ber. C 76.00 H 6.15 Gef. C 76.08 H 6.33

Photoreaktion von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (3): 885 mg (2 mmol) 3 werden analog 4 bestrahlt. Nach 48 h ist die ursprüngliche, grün fluoreszierende Lösung fast farblos geworden, und es wird i. Vak. bei 29°C auf ca. 150 ml eingeeengt.

Isolierung des Phosphorsäure-isopropylesters: Die vorstehende Lösung wird mit mehreren kleinen Portionen dest. Wasser geschüttelt, bis dieses nicht mehr sauer reagiert. Dann wird wie oben verfahren und das ¹H-NMR-Spektrum des Esters aufgenommen, das bereits beschrieben ist.

Isolierung von 6: Bei der oben beschriebenen analogen Aufarbeitung werden 110 mg (17.3%) 6 vom Schmp. 111°C isoliert. Alle übrigen Daten sind mit den aufgeführten Angaben für 6 identisch.

Isolierung von 5: Man eluiert, wie oben beschrieben, mit Benzol/Aceton (2 : 1). Beim Aufarbeiten erhält man 5, das trotz zahlreicher Versuche nicht kristallisiert werden konnte. Ausb. 480 mg (54%), Schmp. 60–64°C.

Chemische Versuche mit 5 (bearbeitet von C. Helland)

1. 0.2 g 5 wurden i. Wasserstrahlvak. bei 160–180°C im Kugelrohrföfen erhitzt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die stark sauer reagierende Lösung ausgeäthert, die äther.

Phase eingengt und an einer DC-Platte mit Benzol chromatographiert. Als Vorlauf wurde 2,4,6-Triphenyltoluol (**6**) abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert: 15 mg, Schmp. 110–111 °C, nach Misch-Schmp. und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit authent. **6** identisch.

2. Etwa 0.35 g **5** wurden 8 h in 50proz. Natriummethylat-Lösung zum Sieden erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert, ausgeäthert, der Ätherextrakt im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand an einer DC-Platte mit Benzol chromatographiert. Die erste Fraktion lieferte aus Äthanol 0.022 g Kristalle vom Schmp. 110–111 °C, nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit **6**.

3. Etwa 0.1 g **5** wurden 48 h in Eisessig zum Sieden erwärmt. Das entstandene **6** konnte chromatographisch an DC-Plättchen durch Vergleich mit der reinen Verbindung nachgewiesen werden.

[30/76]