

Carbene, 14<sup>1)</sup>

## Abfangreaktionen von ( $\alpha$ -Benzoylbenzyliden)phenylphosphan-oxid mit Aldehyden und Ketonen – ein Beitrag zur Chemie der Phosphene

Manfred Regitz\*, Walter Illger und Gerhard Maas

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Pfaffenbergstraße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 10. Mai 1977

Das aus **4** photochemisch erzeugte kurzlebige Benzoylphosphen **6** geht mit Benzophenon [4+2]-Cycloaddition zum 1,3,4 $\lambda^5$ -Dioxaphosphorin **8** ein, dessen Konstitution vor allem auf der Hydrolyse (Benzophenon und **9**) sowie der thermischen Fragmentierung (Benzophenon, **13** und **14** bzw. Folgeprodukte) beruht. Weitere Produkte, an denen das Abfangreagenz nicht beteiligt ist, sind die Phosphendimeren **19**, **20**, **21** und die Phosphinsäure **9**.

4-Substituierte Benzophenone (OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl) reagieren analog mit **6**, jedoch unter Bildung von diastereomeren Cycloaddukten (**22a/23a**, **22b/23b** und **22c/23c**), die nur im ersten Fall nicht getrennt werden konnten; eine Strukturzuordnung war nicht möglich. Das Diastereomerenproblem stellt sich nicht bei den Abfangprodukten von **6** mit Aceton [**22d** (= **23d**)] und Cyclohexanon [**22e** (= **23e**)]. Die aus *tert*-Butyl-methyl-keton (**22f/23f**), Acetophenon (**22g/23g**), Acetaldehyd (**22h/23h**) sowie Benzaldehyd (**22i/23i**) und **6** gebildeten 1,3,4 $\lambda^5$ -Dioxaphosphorine dagegen treten wieder als Diastereomere auf und lassen sich mit Ausnahme von **22g/23g** auch auftrennen. Die Strukturzuordnung erfolgte hauptsächlich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Chloral, Croton- und Zimtaldehyd gehen ebenfalls [4+2]-Cycloaddition mit **6** ein, doch ist eine Entscheidung zugunsten eines der beiden möglichen Diastereomeren (**22j**–**l** oder **23j**–**l**) nicht möglich.

Carbenes, 14<sup>1)</sup>

### Trapping Reactions of ( $\alpha$ -Benzoylbenzylidene)phenylphosphan Oxide with Aldehydes and Ketones – a Contribution to the Chemistry of Phosphenes

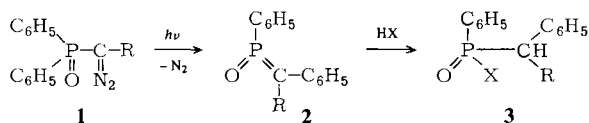
The short lived benzoyl phosphene **6**, generated photochemically from **4**, undergoes [4+2]-cycloaddition with benzophenone to yield the 1,3,4 $\lambda^5$ -dioxaphosphorin **8**, whose constitution is based on hydrolysis (benzophenone and **9**) as well as thermal fragmentation (benzophenone, **13** and **14** or consecutive products). Further products, in which the trapping reagent does not take part, are the phosphene dimers **19**, **20**, **21** and the phosphinic acid **9**.

Benzophenones substituted in position 4 (OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl) react analogously with **6**, but form diastereomeric cycloadducts (**22a/23a**, **22b/23b**, and **22c/23c**), which only in the first case could not be separated; structural assignment was not possible. The problem of diastereomers is not relevant for the trapping products of **6** with acetone [**22d** (= **23d**)] and cyclohexanone [**22e** (= **23e**)]. The 1,3,4 $\lambda^5$ -dioxaphosphorins formed from *tert*-butyl methyl ketone (**22f/23f**), aceto-

<sup>1)</sup> 13. Mittel.: K. Eichhorn, R. Hoge, G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. 110, 3272 (1977).

phenone (**22g/23g**), acetaldehyde (**22h/23h**) as well as benzaldehyde (**22i/23i**) and **6** on the other hand appear once more as diastereomers and can be separated, **22g/23g** excepted. The structural assignment is based predominantly on  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Trichloro ethanal, croton and cinnamic aldehyde also undergo [4+2]-cycloaddition with **6**, but it is not possible to decide in favour of one of both possible diastereomers (**22j-1** or **23j-1**).

Die herausragende Eigenschaft von (Diphenylphosphoryl)diazoalkanen (**1**) ist deren Fähigkeit, unter dem Einfluß von Licht, d. h. über entsprechende Carbene, in Benzylidenphenylphosphan-oxide (**2**) überzugehen<sup>2-4</sup>. Dieser als Phosphorylcarben/Methylenphosphanoxid-Umlagerung bezeichneten Reaktion<sup>5</sup>) kommt in zweierlei Hinsicht Aktualität zu: Einmal besitzt **2** fünfbindigen Phosphor mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 3<sup>6</sup>), zum anderen stellen Verbindungen dieses Typs eine neue Klasse von Heterocumulenen dar, deren Reaktivität etwa der der Ketene vergleichbar sein sollte. Da es bisher nicht gelang, Vertreter dieser auch als „Phosphene“ bezeichneten Substanzklasse<sup>4</sup>) zu isolieren, kamen aus chemischer Sicht nur Abfangreaktionen in Frage, um ihr intermediäres Auftreten bei der Bestrahlung von **1** zu belegen.



In vorhergehenden Arbeiten wurde gezeigt, daß die Heterocumulene **2** mit protischen Nucleophilen HX wie Methanol, Wasser, Anilin oder Morpholin zu entsprechenden Phosphinsäurederivaten **3** reagieren<sup>2-4</sup>). Letzte Zweifel an der Existenz von **2** sollten sich durch Cycloaddition mit geeigneten Partnern ausräumen lassen.

Diese gelang bisher für (Diphenylmethyl)phenylphosphan-oxid (**2**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), das mit Carbonylverbindungen glatt [2+2]-Cycloaddition zu 1,2λ<sup>5</sup>-Oxaphosphetanen gemäß **7** eingeht<sup>6</sup>). Die vorliegende Arbeit geht nun der Frage nach, ob sich auch acylierte Phosphene wie (α-Benzoylbenzyliden)phenylphosphan-oxid (**6**) durch Cycloaddition mit Aldehyden und Ketonen abfangen und somit zweifelsfrei nachweisen lassen<sup>7</sup>).

### Abfangreaktionen von **6** mit Benzophenon

Aus zahlreichen Versuchen hat sich die 60°-Schmelze von 1,4-Dichlorbenzol als geeignet erwiesen, das Acylphosphen **6** durch Photolyse von **4** zu erzeugen. Aufgrund der ungewöhnlichen thermischen Beständigkeit von Phosphoryldiazoalkanen relativ etwa zu den Carbonylanalogen<sup>2,8,9</sup>) ist die Annahme gerechtfertigt, daß für die Bildung der Carben-

<sup>2</sup>) M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3171.

<sup>3</sup>) M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 753.

<sup>4</sup>) M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz und H. Eckes, *Chem. Ber.* **104**, 2177 (1971).

<sup>5</sup>) Zusammenfassung: M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1975).

<sup>6</sup>) H. Eckes und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 447; dort weitere Literatur.

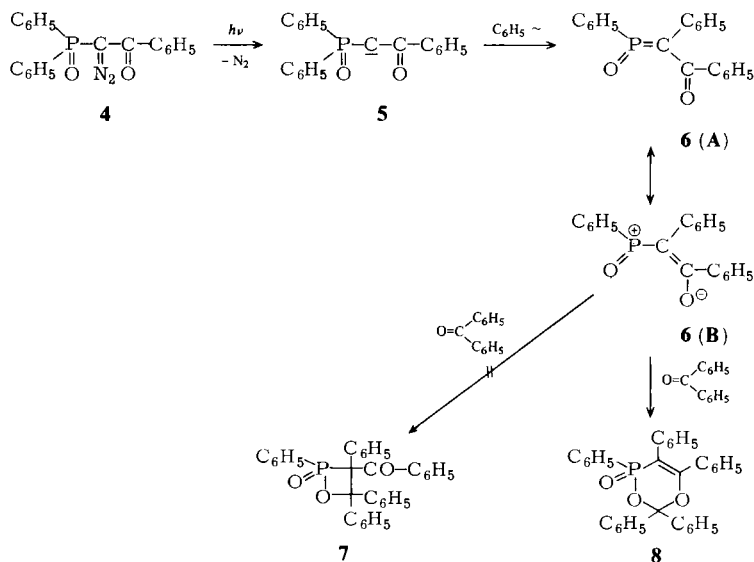
<sup>7</sup>) Vorläufige Mittel.: M. Regitz, H. Scherer, W. Illger und H. Eckes, *Angew. Chem.* **85**, 1115 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1010 (1973).

<sup>8</sup>) M. Regitz und W. Bartz, *Chem. Ber.* **103**, 1477 (1970).

<sup>9</sup>) M. Regitz, *Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen*, 1. Aufl., S. 42, Thieme, Stuttgart 1977.

zwischenstufe **5** die Photolyse und nicht die Thermolyse von **4** verantwortlich ist. Als Cycloadditionspartner für **6** wurde der Photolyselösung Benzophenon in dreifach molarem Überschuß zugesetzt, wofür die sprichwörtliche „Sauerstoffaffinität“ des Phosphors ausschlaggebend war.

Einziges Reaktionsprodukt von **6** mit Benzophenon war denn auch ein [4+2]-Cycloaddukt der Konstitution **8**, bei dessen Bildung das Phosphen **6** die Rolle eines Hetero-1,3-diens gemäß **A**, das Keton die des Dienophils spielt. Die beim Triphenylphosphen **2** ( $R = C_6H_5$ ) beobachtete [2+2]-Cycloaddition mit Carbonylverbindungen<sup>6)</sup>, die im vorliegenden Fall zu **7** führen sollte, wird nicht beobachtet. Möglicherweise beruht dies auf der unterschiedlichen Elektronegativität von Phosphor und Sauerstoff, die den 1,4-dipolaren Charakter von **6** gemäß **B** bedingt. Das Cycloaddukt **8** entsteht auch bei der Photolyse von **4** in Tetrachlorkohlenstoff/Benzophenon.

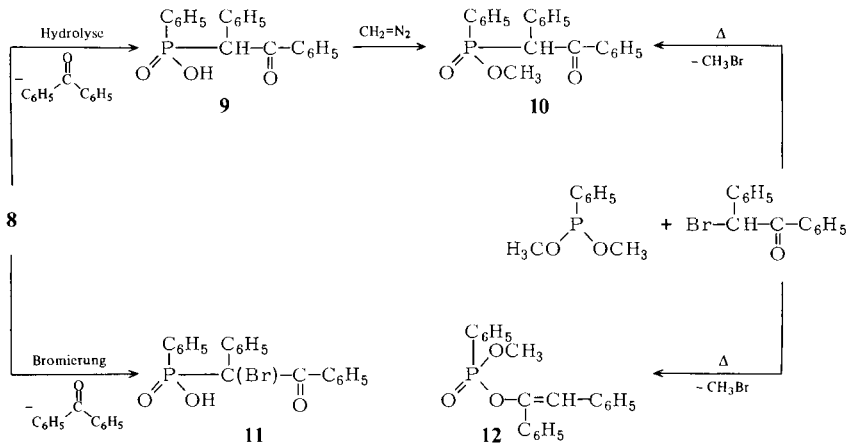


Für die Konstitution von **8** sprechen neben den später abgehandelten Abbaureaktionen die analytischen Daten, das Fehlen einer CO-Absorption im IR-Spektrum (KBr), vor allem aber die Ergebnisse des elektronenstoßinduzierten Zerfalls: Neben den beiden Bausteinen, d. h. **6** ( $m/e = 318$ , 89%) und Benzophenon ( $m/e = 182$ , 36%) beobachtet man auch weitergehende Fragmentierung, so etwa Peaks bei  $m/e = 105$  (68%, Benzoyl) und  $m/e = 178$  (100%, Diphenylacetylen) (s. auch Tab. 1). Das letztgenannte Bruchstück zeigt deutlich, daß der Bildung des Reaktionsproduktes die Umlagerung  $5 \rightarrow 6$  vorausgegangen sein muß. Das Fehlen des Molpeaks kann entweder auf dem bereits erwähnten Zerfall von **8** in die Ausgangskomponenten beruhen oder aber der Ketalstruktur zugeschrieben werden<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> H. Kienitz, Massenspektrometrie, 1. Aufl., S. 496, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

### Chemische Argumente für Konstitution 8

Alkalische und saure Hydrolyse von **8** führen zum gleichen Produktbild: Neben Benzophenon wird die Phosphinsäure **9** gebildet. Formal ist sie ein Wasseraddukt an das Acylphosphin **6** und belegt somit erneut die Vorstellung über die Bildungsweise von **8**. Veresterung von **9** mit Diazomethan liefert den Phosphinsäureester **10**, der neben anderen Produkten auch direkt durch Phosphorylcarben/Methylenphosphanoxid-Umlagerung<sup>5)</sup> beim Bestrahlen von **4** in Methanol entsteht<sup>4)</sup>. Der Ester **10** läßt sich, wenn auch nur in bescheidener Ausbeute, aus Dimethoxyphenylphosphin und  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin durch *Michaelis-Arbusov-Reaktion*<sup>11)</sup> unabhängig synthetisieren. Hauptprodukt dieser Umsetzung ist allerdings das Enolphosphonat **12**, das durch konkurrierende *Perkov-Reaktion* entstanden ist.



Die Bromierung von **8** in Methanol – ursprünglich zum Nachweis der olefinischen Doppelbindung von **8** bestimmt – führt ebenfalls zur Spaltung der Ketalgruppierung und liefert Benzophenon sowie die  $\alpha$ -Bromphosphinsäure **11**; auf eine durchaus mögliche mechanistische Interpretation dieser Reaktion wird verzichtet.

Die thermische Fragmentierung von **8** liefert zwar auch Benzophenon, darüberhinaus aber je nach Reaktionsbedingungen weitere, mit der vorgesehenen Konstitution harmonisierende Bruchstücke. So entsteht bei der Kugelrohrdestillation von **8** ( $215^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr) Diphenylacetylen (**13**); das das Fraktionierungsschema ergänzende Phenylphosphan-dioxid **14** ist unter diesen Bedingungen nicht direkt nachweisbar<sup>12)</sup>.

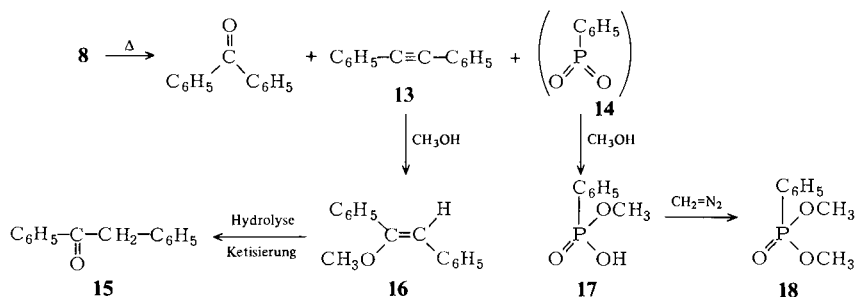
Sein intermediäres Auftreten läßt sich aber sehr wohl begründen, wenn man die Fragmentierung in Methanol bei erhöhter Temperatur ( $220^\circ\text{C}/22$  at) ausführt. Setzt man Heterokumulens-Reaktivität von **14** gegenüber Methanol voraus, so ist es verständlich, daß dieses spontan in **17** übergeht und nach Veresterung mit Diazomethan als Benzol-phosphonsäure-dimethylester (**18**) identifiziert werden kann<sup>13)</sup>. Unter diesen Bedingungen

<sup>11)</sup> Übersicht: H. G. Henning und G. Hilgetag, Z. Chem. 7, 169 (1967).

<sup>12)</sup> Vermutlich polymerisiert dieser kurzlebige Vertreter der Phosphor(V)-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3: A. Michaelis und F. Rothe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 1747 (1892); E. Cherbuliez, Helv. Chim. Acta 44, 1812 (1961).

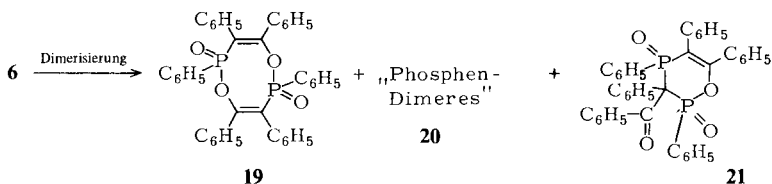
<sup>13)</sup> Auf dem gleichen Wege wurde das bei der photochemischen Fragmentierung von 1,2,5-Oxaphosphetanen gebildete **14** abgefangen, s. Lit.<sup>6)</sup>

ist dann aber **13** nicht mehr nachweisbar, da es Methanol zum Enoether **16** addiert. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Kieselgel geht dieser durch Etherspaltung und Ketisierung in Desoxybenzoin (**15**) über.



### Phosphendimere **19**, **20** und **21**

Sowohl die Photolyse von **4** in 1,4-Dichlorbenzol als auch in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Benzophenon liefert weitere Produkte. Dabei fällt auf, daß vor allen Dingen die Cyclopropanierung von 1,4-Dichlorbenzol durch **5** zu Norcaradienen<sup>14)</sup> hier und auch bei den später beschriebenen Reaktionen unterbleibt. Alle Produkte bis auf (Diphenylphosphoryl)phenylessigsäure-methylester (*Wolff*-Umlagerung von **4**) leiten sich vom Acylphosphen **6** ab. Einmal sind dies die Phosphendimere **19**, **20** und **21**<sup>15)</sup>, zum anderen die Phosphinsäure **9** sowie der Phosphinsäureester **10**, auf die später eingegangen wird.



Die Konstitution des aus **6** durch [4 + 4]-Cycloaddition zustande gekommenen Dimeren **19** beruht teils auf spektroskopischen, teils auf chemischen Ergebnissen. Im IR-Spektrum (KBr) treten PO- (1220) und C=C-Banden (1595 und 1603 cm<sup>-1</sup>) auf; naturgemäß fehlt die CO-Absorption im üblichen Bereich. Im Massenspektrum findet man neben dem Molpeak u. a. die Fragmente  $m/e = 495$  ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{PO}_2$ , 20%), 456 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ , 14%), 318 (**6**, 22%) und 178 ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ , 100%), die alle mit der Konstitution **19** vereinbar sind. Wertet man noch die Tatsache, daß kein Bruchstück  $m/e = 201$  [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}$ ] gebildet wird<sup>16)</sup>, so ist ausgeschlossen, daß es sich bei dem

<sup>14)</sup> Zur Bildung stabiler Norcaradiene aus substituierten Benzolen und Phosphorylcarbenen s. H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, *Angew. Chem.* **83**, 585 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 563 (1971); H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972); G. Maas und M. Regitz, *Chem. Ber.* **109**, 2039 (1976).

<sup>15)</sup> Dieses Phosphendimere kristallisiert nur sehr zögernd; möglicherweise konnte es deshalb bei der Reaktion in 1,4-Dichlorbenzol nicht isoliert werden.

<sup>16)</sup> Dies tritt erfahrungsgemäß bei Verbindungen mit der Diphenylphosphorylgruppe ein.

von uns isolierten Produkt um ein Dimeres des Carbens **5** handelt. Einen weiteren Hinweis entnimmt man dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum<sup>17)</sup> von **19**, das mit nur einem Singulett bei  $\delta = 30.5$  die Äquivalenz der beiden Phosphoratome anzeigt.

Die alkalische Hydrolyse von **19** liefert die Phosphinsäure **9** und zwar zu 74%; dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß das Dimere aus zwei Molekülen **6** zusammengesetzt sein muß. Die Verknüpfung in **19** trägt diesem Resultat voll Rechnung. Chromatographiert man das Phosphendimere an Kieselgel unter den authentischen Bedingungen der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes, so beobachtet man die gleiche Reaktion wie bei der alkalischen Hydrolyse. Hieraus ergibt sich, daß die bei allen Abfangreaktionen von **6** mit Carbonylverbindungen isolierte Phosphinsäure **9** zumindest teilweise aus **19** entstanden sein muß, soweit dieses gleichzeitig isoliert wird.

Schließlich liefert auch die Thermolyse von **19** in Methanol (236 °C/32 at) ein mit dessen Konstitution übereinstimmendes Ergebnis: Neben 72% Desoxybenzoin (**15**) werden 81% Benzolphosphonsäure-dimethylester (**18**) erhalten (Einzelheiten zur Bildung beider Produkte s. S. 708).

Eine Dimerisierung im Sinne einer [4+4]-Cycloaddition, wie sie für das Entstehen von **19** gefordert wird, ist kürzlich an einem anderen acylierten Kumulen beobachtet worden<sup>18)</sup>. Es handelt sich um 9-Diethoxyvinyliden-9,10-dihydrophenanthren-10-on, dessen Achtring-Dimeres sogar in „Chair-“ und „Boat-Konformere“ zerlegt werden konnte.

Die Konstitution des zweiten Phosphendimeren (**20**) muß offenbleiben, da Hydrolyse und Thermolyseversuche nicht den erhofften Erfolg brachten und auch die spektroskopischen Resultate [IR (KBr): 1232 (PO), 1597, 1607  $\text{cm}^{-1}$  (C=C), keine CO-Absorption; das Massenspektrum ist dem von **19** sehr ähnlich] alleine nicht ausreichen, einen begründeten Vorschlag zu machen. Auch die Strukturanalyse scheiterte, da sich **20** unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen zersetzte.

Dem dritten Phosphendimeren schreiben wir die Konstitution **21** zu; es kommt durch [4+2]-Cycloaddition zustande. Völlig analoges Verhalten ist auch für  $\alpha$ -Oxoketene<sup>19)</sup> und  $\alpha$ -Oxosulfene<sup>20)</sup> bekannt.

Alle spektroskopischen Befunde sind im Einklang mit Formel **21**. Im IR-Spektrum (KBr) tritt PO- (1224, 1242, 1258), C=C- (1592) und CO-Absorption (1675  $\text{cm}^{-1}$ ) auf. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum<sup>17)</sup> weist das Vorhandensein zweier Phosphorkerne aus, die miteinander koppeln ( $\delta = 31.2$  und  $22.7$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 25.0$  Hz). Das Massenspektrum schließlich zeigt neben dem Molpeak eine Reihe von Bruchstücken, die die Konstitution **21** belegen, so  $m/e = 512$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{PO}$ , 60%), 496 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{PO}_2$ , 74%), 372 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{PO}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5 - \text{PO}$ , 66%), 178 ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ ) und 105 ( $\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ , 100%). Ebenso ist das Fehlen von Fragmenten bei  $m/e = 318$  (**6**) und 201 [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}$ ]<sup>16)</sup> im Sinne von **21** zu werten.

#### Weitere Reaktionsprodukte

Auf die Bildung der bei allen Abfangreaktionen isolierten Phosphinsäure **9** aus dem Phosphendimeren **19** wurde bereits im vorhergehenden Kapitel hingewiesen. Daß ge-

<sup>17)</sup> Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu 85proz. Phosphorsäure angegeben und feldabwärts positiv gezählt; Messung in  $\text{CDCl}_3$ .

<sup>18)</sup> R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **89**, 184 (1977), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 185 (1977).

<sup>19)</sup> H. Stetter und K. Kiehs, *Chem. Ber.* **98**, 1181 (1965).

<sup>20)</sup> R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana und G. Pagani, *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 774 (1965).

benenfalls auch polymeres **6** gebildet und bei der Chromatographie an Kieselgel zu **9** hydrolysiert wird, ist natürlich nicht auszuschließen. Als extrem unwahrscheinlich sehen wir die Möglichkeit an, daß monomeres **6** erst bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung hydratisiert wird, da bisher alle Versuche gescheitert sind, Phosphene zu isolieren oder auch nur spektroskopisch nachzuweisen.

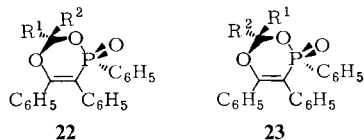
Abschließend sei noch kurz auf die Bildung des Isomerenpaares (Diphenylphosphoryl)phenylelessigsäure-methylester/( $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylphenethyl)phenylphosphinsäure-methylester (**10**) (6%, 2:1) bei der Photolyse von **4** in Tetrachlorkohlenstoff/Benzophenon eingegangen. Der Carbonsäureester ist zweifellos durch klassische *Wolff*-Umlagerung entstanden, wobei das intermediär auftretende (Diphenylphosphoryl)phenylketen offenbar erst bei der Chromatographie mit Methanol reagiert. Phosphorylierte Arylketene sind recht beständig; sie entstehen problemlos bei der thermischen Zersetzung entsprechender Diazoverbindungen bei 120–140 °C in Mesitylen und lassen sich IR-spektroskopisch durch die Heterokumulen-Absorption bei 2050–2120  $\text{cm}^{-1}$  nachweisen sowie durch Methanol-Addition als Ester gemäß **10** identifizieren<sup>21)</sup>.

### Abfangreaktionen von **6** mit weiteren Ketonen und mit Aldehyden

Zur Erhärtung des Konzeptes der [4+2]-Cycloaddition zwischen **6** und Benzophenon wurden weitere Ketone und auch Aldehyde als Abfangreagenzien untersucht; bei unsymmetrischer Substitution an der Carbonylgruppe sollten Diastereomerenpaare (**22/23**) auftreten. Dies trifft ohne Einschränkung für 4-Methoxy-, 4-Methyl- und 4-Chlorbenzophenon zu mit der Bildung von **22a/23a**, **22b/23b** und **22c/23c**, wobei es nur im Falle der  $\text{OCH}_3$ -substituierten 1,3,4 $\lambda^5$ -Dioxaphosphorine nicht möglich war, die Diastereomeren zu trennen. Sie geben sich aber untrüglich am Auftreten von verschiedenen  $\text{OCH}_3$ -Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bei  $\delta = 3.76$  bzw. 3.79 zu erkennen. Eine Strukturzuordnung ist allerdings bei keinem der angesprochenen Beispiele möglich. Die enge strukturelle Beziehung zwischen den Diastereomerenpaaren wird modellhaft für **22c** und **23c** aufgezeigt; deren alkalische Hydrolyse liefert nämlich mit 4-Chlorbenzophenon und der Phosphinsäure **9** die jeweils erwarteten Produkte. Wie bei der Abfangreaktion von **6** mit Benzophenon vervollständigen auch hier die Phosphendimeren **19**, **20** und **21** sowie **9** das Produktbild. Die spektroskopischen Daten werden im folgenden Kapitel abgehandelt.

In recht hohen Ausbeuten läßt sich **6** mit Aceton [45% **22d** (= **23d**)], Cyclohexanon [59% **22e** (= **23e**)], *tert*-Butyl-methyl-keton (40% **22f** und **23f**) und Acetophenon (23% **22g** und **23g**) abfangen. Wie bei allen zuvor besprochenen Beispielen erfaßt auch hier die Cycloadditionsreaktion nur einen Teil von **6**, während sich weitere beträchtliche Anteile in **9**, **19**, **20** und **21** wiederfinden. Im Falle des *tert*-Butyl-methyl-ketons wird naturgemäß wieder ein Diastereomeregemisch gebildet, in dem **23f** völlig über **22f** (Verhältnis 19:1) dominiert. Während hier die Isomerentrennung problemlos möglich ist, gelingt sie nicht bei **22g/23g**, die im Verhältnis 5:2 gebildet wurden. Die Strukturzuordnung basiert vor allem auf der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der 2-ständigen Alkylgruppen (s. folgendes Kapitel).

<sup>21)</sup> M. Regitz und U. Förster, unveröffentlichte Versuche, Universität Kaiserslautern 1974; **4**,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ (4) statt  $\text{C}_6\text{H}_5$ , X = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Cl, Br,  $\text{NO}_2$ .



22, 23	a	b	c	d	e	f	g
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	⌢(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-(4)	CH <sub>3</sub>		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		h	i	j	k	l	
R <sup>1</sup>		H	H	H	H	H	
R <sup>2</sup>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>3</sub>	CH=CH-CH <sub>3</sub>	CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

Abschließend werden Abfangreaktionen von **6** mit Aldehyden behandelt. Mit Acetaldehyd werden die beiden Diastereomeren **22h** und **23h** in recht guten Ausbeuten erhalten (23 bzw. 27%). Dem Cycloaddukt **23h** kommt eine Schlüsselrolle bei der Zuordnung einiger Diastereomerenpaare zu, da von ihm eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde<sup>22)</sup>.

Interpretationsschwierigkeiten bereitet die gleichzeitige Bildung von (Diphenylphosphoryl)phenyllessigsäure-ethylester (8%) neben den Abfangprodukten. Es liegt zwar auf der Hand, daß die Wolff-Umlagerung von **4** (Diphenylphosphoryl)phenylketen liefert, das mit Ethanol zum vorgenannten Ester reagiert; doch bleibt die Frage unbeantwortet, ob der Alkohol etwa durch Reduktion von Acetaldehyd entstanden ist oder in die Reaktion eingeschleppt wurde. Auch mit Benzaldehyd entsteht ein Gemisch diastereomerer 1,3,4λ<sup>5</sup>-Dioxaphosphorine (**22i/23i**), das sich nur teilweise in die Einzelindividuen auftrennen läßt (Strukturzuordnung s. S. 714). Weitere Abfangreaktionen mit Trichloracetaldehyd, Crotonaldehyd und Zimtaldehyd liefern jeweils nur eines der beiden möglichen stereoisomeren Cycloaddukte (15% **22j** bzw. **23j**, 45% **22k** bzw. **23k** und 32% **22l** bzw. **23l**). Eine verlässliche Strukturzuordnung auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist deshalb nicht möglich, weil die Vergleichswerte der chemischen Verschiebung der 2-H-Atome der jeweiligen Isomeren fehlen.

Außer den zuvor erwähnten Produkten entsteht immer die Phosphinsäure **9** neben einem, zwei oder auch den drei zuvor beschriebenen Phosphindimeren **19**, **20** oder **21**.

### Massen-, IR- und NMR-Spektren der 1,3,4λ<sup>5</sup>-Dioxaphosphorine

Wesentliches Konstitutionsargument für alle 1,3,4λ<sup>5</sup>-Dioxaphosphorine ist ihr massenspektrometrischer Zerfall, der sich weitestgehend nach einem einheitlichen Muster vollzieht (s. Tab. 1). Zunächst stellt man fest, daß die Massenspektren der Diastereomerenpaare bis auf einige verständliche Abweichungen in den relativen Intensitäten der Fragmente identisch sind, was einmal mehr für deren gleiche Konstitution spricht. Im allgemeinen treten keine Molpeaks bei den 1,3,4λ<sup>5</sup>-Dioxaphosphorinen auf (s. hierzu auch S. 707 sowie Lit.<sup>10)</sup>). Die beiden einzigen Ausnahmen stellen die Acetaldehydaddukte **22h** und **23h** (jeweils 7%) dar. Erwähnung verdient in diesem Zusammenhang auch das Fragment M<sup>+</sup> - 1 bei **22e** (= **23e**). Basispeak in allen Fällen mit Ausnahme von **22e** (= **23e**) ist

<sup>22)</sup> G. Maas, M. Regitz und W. Illger, Chem. Ber. **111**, 726 (1978), nachstehend.



Tab. 1. Spektroskopische Daten der 1,3,4λ<sup>5</sup>-Dioxaphosphorin-4-one

1,3,4λ <sup>5</sup> -Dioxaphosphorin	MS (m/e, % relat. Intensität in Klammern) wichtige Fragmente	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> ) C=C P=O	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz) nicht aromatische 2-ständige Substituenten
<b>8</b>	318 (89), 182 (36), 178 (100), 105 (68)	1600, 1590 1242, 1222	—
<b>22a/23a</b>	318 (46), 212 (28), 178 (100), 135 (69), 105 (23)	1610, 1593 1255, 1235, 1220	3.76 (s, OCH <sub>3</sub> ); 3.79 (s, OCH <sub>3</sub> )
<b>22b</b> bzw. <b>23b</b> (Isomeres A)	318 (83), 196 (22), 178 (100), 119 (39), 105 (19)	1612, 1595 1260, 1238, 1220	2.33 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>22b</b> bzw. <b>23b</b> (Isomeres B)	318 (67), 196 (17), 178 (100), 119 (41), 105 (20)	1600, 1592 1230	2.33 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>22e</b> bzw. <b>23c</b> (Isomeres A)	318 (81), 216 (16), 178 (100), 139 (20), 105 (33)	1612, 1602, 1592 1260, 1240, 1222	—
<b>22e</b> bzw. <b>23c</b> (Isomeres B)	318 (72), 216 (17), 178 (100), 139 (24), 105 (33)	1598, 1590 1250, 1228	—
<b>22d</b> (= <b>23d</b> )	318 (69), 178 (100), 43 (6)	1608, 1591 1262, 1230	1.84 (d, <sup>4</sup> J <sub>P,H</sub> = 1.7, CH <sub>3</sub> -trans zum Phosphorylsauerstoff); 2.21 (s, CH <sub>3</sub> -cis zum Phosphorylsauerstoff)
<b>22e</b> (= <b>23e</b> )	415 (5), 316 (100), 178 (98)	1594 1242, 1225	1.30–3.10 (m, CH <sub>2</sub> )
<b>22f</b>	318 (61), 178 (100), 57 (22)	1610, 1595 1222	1.23 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.88 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>23f</b>	318 (73), 178 (100), 57 (17)	1601, 1596 1240, 1230, 1220	1.19 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.16 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>22g/23g</b>	318 (77), 178 (100), 105 (21)	1593 <sup>a)</sup> 1240 (breit) <sup>a)</sup>	2.04 (d, <sup>4</sup> J <sub>P,H</sub> = 2.0, CH <sub>3</sub> -Z-Isomeres), 2.47 (s, CH <sub>3</sub> -E-Isomeres)
<b>22h</b>	362 (7), 318 (56), 178 (100), 105 (7)	1608, 1592 1238, 1228	1.74 (dd, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 5.0, <sup>4</sup> J <sub>P,H</sub> = 1.2, CH <sub>3</sub> ); 5.81–6.30 (m, 2-H)
<b>23h</b>	362 (7), 318 (57), 178 (100), 105 (8)	1602, 1592 1242, 1228	1.83 (dd, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 5.5, <sup>4</sup> J <sub>P,H</sub> = 1.0, CH <sub>3</sub> ); 6.05–6.41 (m, 2-H)
<b>22i</b>	318 (74), 178 (100), 106 (5), 105 (9)	1608, 1594 1224 (breit)	6.83 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.0, 2-H)
<b>23i</b>	318 (62), 178 (100), 100 (7), 105 (13)	1610, 1595 1234, 1222	Das 2-H-Signal ist von den Phenylprotonen verdeckt
<b>22j</b> bzw. <b>23j</b>	455 (6), 453 (6), 318 (56), 178 (100), 105 (11)	1600, 1591 1255, 1230	6.29 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 5.5, 2-H)
<b>22k</b> bzw. <b>23k</b>	318 (63), 178 (100), 105 (9)	1683, 1593 1245, 1230	1.81 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 5.5, CH <sub>3</sub> ); 5.62–6.62 (m, 2-H sowie olefin. Protonen des Propenylrestes)
<b>22l</b> bzw. <b>23l</b>	318 (75), 178 (100), 132 (15), 105 (13), 103 (11)	1668, 1600, 1590 1244, 1228	6.25–8.23 (m, 2-H und olefin. sowie arom. Protonen)

a) Film.

$m/e = 178$  (Diphenylacetylen); dort wird es durch  $m/e = 316$  ersetzt. Charakteristisch für alle Massenspektren sind die Bruchstücke  $m/e = 318$  (Benzoylphosphen **6**, 46–89%),  $m/e = 105$  (Benzoylrest, 5–68%, Ausnahmen **22d**, **22e**, **22f** und **23f**) sowie die den eingesetzten Carbonylverbindungen entsprechenden Peaks (Benzophenon und 4-substituierte Derivate) bzw. deren Abbauprodukte (weitere Ketone und alle Aldehyde).

Das bei 23 eV aufgenommene Massenspektrum des Diastereomergemisches **22a/23a** unterscheidet sich nur in den relativen Intensitäten vom entsprechenden 70 eV-Spektrum. Das Ansteigen des Peaks bei  $m/e = 318$  (jetzt Basispeak) geht natürlich voll auf Kosten von  $m/e = 178$  (62%) und  $m/e = 105$  (3%); auch unter diesen Bedingungen ist kein Molpeak zu finden.

Die IR-Spektren der Cycloaddukte haben nur begrenzte Aussagekraft. Naturgemäß fehlen Carbonylabsorptionen; starke Banden im C=C- und P=O-Bereich sind vorhanden (s. Tab. 1).

Auf die Tatsache, daß die  $\text{OCH}_3$ -Gruppen in **22a/23a** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei leicht verschiedenem Feld erscheinen, wurde bereits hingewiesen; in **22b** und **23b** fallen die  $\text{CH}_3$ -Signale zusammen (s. Tab. 1).

Für die weitere Zuordnung von  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen und vor allem für die Festlegung der Konfiguration an C-2 einiger 1,3,4 $\lambda^5$ -Dioxaphosphorine sind strukturanalytische Untersuchungen von Bedeutung. Sie wurden an den *E*-Isomeren **23h**<sup>22)</sup> und **23f**<sup>23)</sup> durchgeführt und erlauben zunächst die exakte Zuordnung aller Signale der 2-ständigen Substituenten beider Verbindungen, ebenso aber auch der diastereomeren *Z*-Isomeren<sup>24)</sup> **22h** und **22f**. Hierbei zeigt sich, daß demjenigen der beiden Diastereomeren die *E*-Form zukommt, dessen kleinerer 2-ständiger Substituent – im ersten Fall der Wasserstoff, im zweiten Fall die Methylgruppe – im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tieferem Feld liegt (s. Tab. 1). Auf dieser Beobachtung, die letztlich dem Anisotropieeffekt des Phenylkernes zuzuschreiben ist, beruht auch die Festlegung der *E/Z*-isomeren Benzaldehyd-Addukte. Das 2-H-Signal von **22i** (*Z*) liegt mit  $\delta = 6.80$  wieder bei höherem Feld als dasjenige von **23i** (*E*), das allerdings durch die Phenylprotonen verdeckt wird. Im gleichen Sinne wird dem Isomeren im Acetophenon-Cycloadduktgemisch die *E*-Anordnung **23g** zugeschrieben, dessen  $\text{CH}_3$ -Signal bei tieferem Feld liegt (s. Tab. 1); unter dieser Voraussetzung wurde das auf S. 711 angegebene *E/Z*-Isomerenverhältnis bestimmt. Schließlich erfolgt aufgrund des zuvor Gesagten die Zuordnung der Methylsignale von **22d** (= **23d**) in Tab. 1.

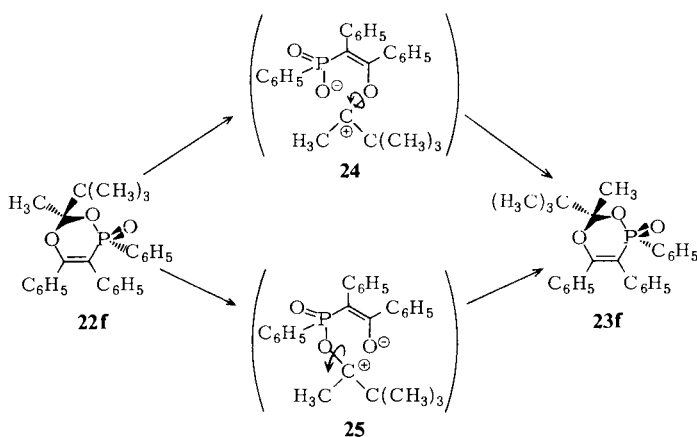
Ob die Cycloaddukte von **6** mit Chloral, Croton- und Zimtaldehyd der *Z*- oder *E*-Reihe (**22j–l** bzw. **23j–l**) zuzurechnen sind, kann, wie bereits erwähnt, nicht entschieden werden. Möglicherweise entsteht aber immer das sterisch günstigste Produkt, also das *E*-Isomere. Für das durchaus denkbare Vorliegen von Diastereomergemischen gibt es keine Anhaltspunkte. Weder aus DC-Untersuchungen noch aus den  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren<sup>17)</sup> der Aldehydaddukte ( $\delta = 24.0, 24.3$  und  $24.2$ ; zum Vergleich **22g**: 27.5, **23g**: 23.1 ppm) ergibt sich ein Hinweis auf einen merklichen Isomerenanteil.

<sup>23)</sup> Dieses kristallisiert triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle;  $a = 15.606(9)$ ,  $b = 10.320(8)$ ,  $c = 8.840(8)$  Å,  $\alpha = 115.65(6)$ ,  $\beta = 107.64(5)$ ,  $\gamma = 100.28^\circ(4)$ : Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst, der erhaltene Strukturvorschlag ( $R = 0.19$ ) jedoch nicht weiter verfeinert: R. Hoge und G. Maas, unveröffentlichte Versuche, Univ. Saarbrücken 1976.

<sup>24)</sup> Bezugsgruppe für die Zuordnung zur (*Z*-) oder (*E*-)Reihe ist der Phosphorylsauerstoff.

### Isomerisierung 22f → 23f

Erhitzt man **22f** in 1,2-Dichlorbenzol auf 150 °C, so erfolgt Isomerisierung zu **23f**, das offenbar thermodynamisch stabiler ist; letzteres bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Dieses Verhalten versteht man, wenn man von der Halbsesselkonformation für **22f** ausgeht (vgl. Lit.<sup>22, 23</sup>). Vergleicht man die sterische Situation an C-2 mit der am Phosphor, so sieht man, daß die Wechselwirkung zwischen *tert*-Butylrest und Phosphorylsauerstoff im *Z*-Isomeren **22f** durch den Konfigurationswechsel verlorengeht. Die Vermutung, daß dieser Effekt durch die im *E*-Isomeren **23f** zum Phosphorylphenylrest *cis*-ständige *tert*-Butylgruppe aufgehoben oder überkompensiert wird, trifft deshalb nicht zu, weil diese von der Phenylgruppe „weggedreht“ ist. Die Reaktion läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch am Auf- bzw. Abbau der 2-CH<sub>3</sub>-Signale beider Individuen verfolgen und verläuft nach 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .



Für die Diastereomerenumwandlung stehen zwei Mechanismen zur Diskussion: Einmal der Weg über das Carbeniumphosphinat **24** oder das Carbeniumenolat **25** mit anschließender Rotation um die noch intakte C/O-Bindung, zum anderen Cycloreversion (**22f** → **6** + *tert*-Butyl-methyl-keton), gefolgt von erneuter Cycloaddition, jetzt aber zum thermodynamisch günstigeren Produkt **23f**. Die letzte Vorstellung als richtig vorausgesetzt, sollte z. B. beim Erhitzen von **8** in Gegenwart von 4-Methylbenzophenon<sup>25</sup>) bis auf 176 °C auch **22b** bzw. **23b** gebildet werden, was sich allerdings nicht realisieren ließ. Dies spricht indirekt für den ionischen Mechanismus, ebenso die Beobachtung, daß im System **22h/23h** unter vergleichbaren Bedingungen keine Isomerisierung stattfindet. Man kann so argumentieren, daß die für die Umwandlung notwendigen sekundären Carbeniumionen entweder nur kurzlebig sind und die Rotation nicht erlauben oder aber erst gar nicht gebildet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn G. Haage schulden wir Dank für die Aufnahme der Spektren.

<sup>25</sup>) Diese beiden Komponenten wurden bewußt für das Kreuzungsexperiment gewählt, da Benzophenon und sein 4-Methylderivat in ihrer Reaktivität sehr nahe beieinander liegen.

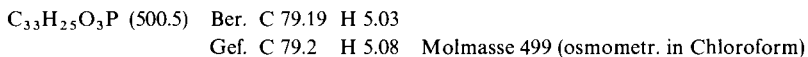
## Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Photolysen wurden in einem Bestrahlungsgefäß nach *Schenck*<sup>26)</sup> aus Duran-50-Glas mit einer Philips HPK-125W-Hochdrucklampe ausgeführt. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert, die Photolyseapparatur sorgfältig mit Reinstickstoff gespült. Der Umsatz wurde durch Volumenmessung des entwickelten Stickstoffs verfolgt. Photolysate und Reaktionsgemische wurden chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel Woelm, 0,05–0,2 mm. i. a. Säulendurchmesser 28 mm, Säulenlänge 155 cm). Der Fortgang der Trennungen (20-ml-Fractionen) wurde dünnstichtchromatographisch auf Kieselgel Merck GF<sub>254</sub> (Schichtdicke 0,3 mm) mit den für die Säulenchromatographie verwandten Fließmitteln kontrolliert. IR-Spektren: Beckman IR 20A. NMR-Spektren: Varian NV 14 (bei <sup>1</sup>H Tetramethylsilan, bei <sup>31</sup>P Trimethylphosphit als innerer Standard). Massenspektren: Varian MAT 311 (70 eV). Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*<sup>27)</sup> sowie das Verfahren von *Pfab* und *Merz*<sup>28)</sup>.

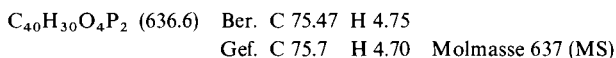
### Abfangreaktionen von **6** mit Benzophenon

*Photolyse von 4* in 1,4-Dichlorbenzol/Benzophenon: 5,20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 8,20 g (45 mmol) Benzophenon in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60 °C 4 h bestrahlt, in 300 ml Benzol eingegossen und nach Waschen der Photolyseapparatur mit weiteren 150 ml Benzol an 400 g Kieselgel chromatographiert. Eluieren mit 2,5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Benzophenon), 3 l Chloroform/Ether (7:3) und 1,2 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

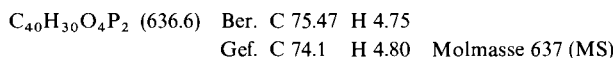
a) 1,06 g (14%) 2,2,4,5,6-Pentaphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**8**) als blaßgelbes Öl, das aus Ether nach mehreren h bei Raumtemp. kristallisiert. Aus Essigester/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 182–183 °C.



b) 0,26 g (5%) „Dimeres“ **20** als blaßgelbes Öl, das aus Ether kristallisiert. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 254–256 °C.



c) 0,47 g (10%) 2,3,4,6,7,8-Hexaphenyl-1,5,2λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-dioxadiphosphocin-2,6-dion (**19**) als blaßgelbes Öl, das nach Aufnehmen in Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 220–221 °C.



Nach IR-Spektrum (KBr, OH-Absorption bei 3440 und 3500 cm<sup>-1</sup> scheint **19** noch etwas Wasser zu enthalten, das selbst bei 105 °C/0,1 Torr über Phosphorpentoxid nicht zu entfernen ist.

d) 0,30 g DC-uneinheitliches gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

e) 3,60 g rotbraunes Harz, das in 100 ml Methylenchlorid gelöst und zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt wird. Aus der wäbr. Phase erhält man nach Ansäuern und mehrtägigem Aufbewahren bei 0–5 °C 1,70 g (34%) (*β*-Oxo-*α*-phenylphenethyl)phenylphosphinsäure (**9**). Aus Ethanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 153 bis

<sup>26)</sup> G. O. Schenck, Präparative Organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.

<sup>27)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>28)</sup> W. Merz und W. Pfab, Mikrochem. J. **10**, 346 (1966).

<sup>29)</sup> M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969).

155 °C. – IR (KBr): 2220, 2560 (OH, sehr breit), 1675 (CO), 1195, 1220  $\text{cm}^{-1}$  (PO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.53$  (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 19.0$  Hz, CH- $\alpha$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$  (336.3) Ber. C 71.43 H 5.09 Gef. C 71.7 H 5.06

*Photolyse von 4 in Tetrachlorkohlenstoff/Benzophenon*: Die Suspension von 5.2 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> in 8.2 g (45 mmol) Benzophenon/300 ml Tetrachlorkohlenstoff wird 3.5 h bestrahlt und wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.95 g (13%) blaßgelbes, öliges **8**, das in wenig Ether nach mehreren h kristallisiert. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem in 1,4-Dichlorbenzol erhaltenen Produkt (vorstehender Versuch).

b) 0.20 g (4%) „Dimeres“ **20** als farbloses Öl, das in wenig Ether kristallisiert. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem in 1,4-Dichlorbenzol erhaltenen Produkt (vorstehender Versuch).

c) 0.60 g (13%) blaßgelbes, öliges **19**, das in wenig Ether kristallisiert. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem in 1,4-Dichlorbenzol erhaltenen Produkt (vorstehender Versuch).

d) 0.33 g (6%) blaßgelbes, öliges Isomerenmischung aus (*Diphenylphosphoryl*)phenylelessigsäuremethyl ester und ( $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenylphenethyl)phenylphosphinsäure-methyl ester (**10**) im Verhältnis 2:1 ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integrationsvergleich der  $\text{OCH}_3$ -Signale)<sup>4)</sup>. Aus Ether erhält man ein farbloses Kristallgemisch vom Schmp. 143–146 °C, das nicht aufgetrennt wurde.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$  (364.4) Ber. C 72.52 H 5.81 Gef. C 72.32 H 5.76

e) 0.67 g öliges Substanzgemisch, aus dem man nach Aufnehmen in wenig Ether und längerem Stehenlassen 0.14 g (3%) farbloses 3-Benzoyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,2,2<sup>5</sup>,4,4<sup>5</sup>-oxadiphosphorin-2,4-dion (**21**) erhält. Aus Essigester/Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 258–260 °C.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2$  (636.6) Ber. C 75.47 H 4.75 Gef. C 75.5 H 4.69

f) 2.4 g hellbraunes Harz, aus dem man gemäß vorstehendem Versuch 0.88 g (17%) **9** erhält. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem in 1,4-Dichlorbenzol erhaltenen Produkt (vorstehender Versuch).

### Versuche zur Konstitutionsermittlung von **8**, **9**, **19** und **21**

*Alkalische Hydrolyse von 8*: 0.25 g **8** in 60 ml Ethanol werden mit 20 ml 20proz. wäßr. Kaliumhydroxid 3.5 h bei Raumtemp. gerührt und eingedampft. Der Rückstand wird nach Zugabe von 50 ml 10proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonat zweimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigte Etherphase über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleiben 0.09 g (99%) Benzophenon. IR-Vergleich mit authent. Probe. Aus der wäßr. Phase erhält man nach Ansäuern mit konz. Salzsäure und 23 h bei 5 °C 0.14 g (83%) **9**. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **4** erhaltenen Produkt.

*Saure Hydrolyse von 8*: 0.20 g **8** in 100 ml Ethanol/20 ml konz. Salzsäure werden 1 h bei 60 °C gerührt und i. Vak. eingedampft. Aufnehmen des Rückstandes in wenig Ether, Anreiben und Kühlen bei 0 °C liefert 0.06 g (45%) **9**. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **4** erhaltenen Produkt. In der Mutterlauge lassen sich durch DC-Vergleich Spuren Benzophenon und nicht umgesetztes **8** nachweisen.

*Veresterung von 9 mit Diazomethan*: 0.11 g **9** in 10 ml Chloroform werden bei 5 °C mit der aus 0.5 g *N*-Methyl-*N*-nitrososoharnstoff bereiteten Diazomethanlösung<sup>30)</sup> versetzt, nach 10 min filtriert und i. Vak. eingedampft. Es verbleiben 0.12 g (100%) **10** als blaßgelbes Öl, das nach Aufnehmen in Benzol und Zugabe von Petrolether (55–70 °C) kristallisiert. Aus Benzol/Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 154–155 °C (Lit.<sup>4)</sup> 146–148 °C). IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit dem in Lit.<sup>4)</sup> beschriebenen Produkt.

<sup>30)</sup> F. Arndt, Org. Synth., Coll. Vol. 2, 165 (1948).

**Michaelis-Arbusov-Reaktion von  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin mit Dimethoxyphenylphosphin:** Zu der Lösung von 27.5 g (100 mmol)  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin<sup>31)</sup> in 100 ml wasserfreiem Xylol tropft man unter Stickstoff bei 140°C während 15 min 18.7 g (110 mmol) Dimethoxyphenylphosphin<sup>32)</sup>. Nach 15 min entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert das verbleibende Öl (39 g) an 400 g Kieselgel mit 2 l Chloroform/Ether (7:3), wobei man nacheinander erhält:

a) 32.0 g Öl, das aus nicht umgesetztem  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin, **10** und **12** besteht (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) und erneut an 400 g Kieselgel mit 4.5 l Chloroform chromatographiert wurde, wobei nacheinander anfallen:  $\alpha$ ) 1.08 g (4%)<sup>33)</sup> nicht umgesetztes  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin;  $\beta$ ) 2.30 g öliges Gemisch aus  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin und **10**, auf dessen Trennung verzichtet wurde;  $\gamma$ ) 27.50 g (78%)<sup>33)</sup> Phenylphosphonsäure-methylester-( $\alpha$ -phenylstyryl)ester (**12**) als gelbes Öl, das durch Kugelrohrdestillation (225°C/3 · 10<sup>-3</sup> Torr) gereinigt wurde. – IR (Film): 1644 (C=C-olefin.), 1262 (breit, PO), 1015, 1036, 1054 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.5 Hz, OCH<sub>3</sub>), 6.31 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.8 Hz, CH-olefin.).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P (350.4) Ber. C 71.99 H 5.47

Gef. C 72.4 H 5.51 Molmasse 350 (MS)

$\delta$ ) 1.1 g öliges Gemisch aus **10** und **12**, aus dem sich nach Lösen in wenig Ether 0.65 g **10** abscheiden.  $\epsilon$ ) Weitere 0.2 g **10**.

b) 1.0 g blaßgelbes, öliges **10**, das nach Anreiben bei 0°C völlig kristallisiert. Gesamtausb. 1.85 g (5%)<sup>33)</sup>. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit dem aus **9** erhaltenen Produkt.

**Bromierung von **8**:** Zu der Lösung von 0.25 g (0.5 mmol) **8** in 80 ml Methanol gibt man 1.6 g (10 mmol) Brom, rührt 1 h bei Raumtemp. und dampft i. Vak. ein. Den öligen Rückstand nimmt man in wenig Ether auf, reibt an und kühlt bei 0°C, wobei man 0.13 g analysenreine, farblose ( $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylphenethyl)phenylphosphinsäure (**11**) vom Schmp. 154–156°C erhält. – IR (KBr): 2300, 2680 (breit, OH), 1680 (CO), 1182, 1235 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.73 (s, OH).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>BrO<sub>3</sub>P (415.2) Ber. C 57.85 H 3.88 Gef. C 58.1 H 3.87

Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit je 50 ml gesättigtem wäbr. Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt. Die organische Phase liefert nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels 0.08 g (88%) Benzophenon. IR-Vergleich mit authent. Probe. Aus der wäbr. Phase kristallisieren nach Ansäuern mit 6 N HCl und 24 h Kühlen bei 5°C weitere 0.01 g **11**. Gesamtausb. 0.14 g (67%).

**Thermolyse von **8** i. Vak.:** 0.25 g **8** werden im rotierenden Kugelrohr bei 5 · 10<sup>-3</sup> Torr während 1.5 h auf 215°C erhitzt, wobei 0.15 g farbloses Öl übergeht, das an 60 g Kieselgel mit 300 ml Chloroform chromatographiert wird. Man erhält nacheinander:

a) 0.035 g (39%) **13**. IR-Vergleich mit authent. Probe.

b) 0.04 g öliges Gemisch aus Benzophenon und **13** (DC-Untersuchung), auf dessen weitere Auftrennung verzichtet wurde.

c) 0.04 g (44%) Benzophenon. IR-Vergleich mit authent. Probe.

**Thermolyse von **8** in Methanol:** 0.5 g **8** in 10 ml wasserfreiem Methanol werden im Autoklaven 1.5 h auf 220°C (Ölbadtemp.) erhitzt (Druck  $\approx$  22 at). Man dampft i. Vak. ein, nimmt den öligen Rückstand in 50 ml Chloroform auf und fügt unter Rühren bei 0°C die aus 1.0 g *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff bereitete ether. Diazomethanlösung<sup>30)</sup> portionsweise so lange zu, bis eine bleibende Gelbfärbung auftritt. Nach weiteren 15 min dampft man erneut ein und chromatographiert den

<sup>31)</sup> H. Limpricht und H. Schwanert, Liebigs Ann. Chem. **155**, 59 (1870).

<sup>32)</sup> D. M. Coyne, W. E. McEwen und C. A. Van der Wert, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3061 (1956).

<sup>33)</sup> Die Prozentangaben beziehen sich auf eingesetztes  $\alpha$ -Bromdesoxybenzoin.

Rückstand an 60 g Kieselgel mit 200 ml Chloroform und 400 ml Chloroform/Ether (7:3), wobei man nacheinander erhält:

a) 0.35 g Öl, das im Kugelrohr bei 140°C/2 Torr destilliert wird. Man erhält 0.34 g Gemisch aus Benzophenon und **15** (DC-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authent. Proben, **15**<sup>34</sup>) im Verhältnis 53:47 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch).

b) 0.20 g gelbes Öl, das nach Kugelrohrdestillation bei 130°C/2 Torr 0.15 g (81%) farbloses **18** liefert. IR-Vergleich mit authentischer Probe<sup>35</sup>.

*Alkalische Hydrolyse von 19*: 0.32 g **19** in 80 ml Ethanol werden mit 20 ml 20proz. wäbr. Kaliumhydroxid 30 min bei Raumtemp. gerührt und i. Vak. eingedampft. Man nimmt den Rückstand in 30 ml Wasser auf, säuert mit 6 N HCl an und beläßt 24 h bei 5°C, wobei 0.25 g (74%) **9** auskristallisieren. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **4** erhaltenen Produkt.

*Verhalten von 19 an Kieselgel*: 0.64 g **19** werden an 400 g Kieselgel mit 2.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.30 g (47%) nicht umgesetztes **19**, Misch.-Schmp. und IR-Vergleich.

b) 0.15 g (22%) **9**<sup>36</sup>. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **4** erhaltenen Produkt.

*Thermolyse von 19 in Methanol*: 0.32 g **19** in 10 ml wasserfreiem Methanol werden im Autoklaven 1.5 h auf 236°C (Ölbadtemp.) erhitzt (Druck ≈ 32 at) und analog der Thermolyse von **8** in Methanol mit Diazomethan umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.16 g gelbes Öl, das im Kugelrohr bei 130°C/2 Torr destilliert wird. Man erhält 0.14 g (72%) farbloses **15**. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe<sup>34</sup>.

b) 0.22 g gelbes Öl, das im Kugelrohr bei 130°C/2 Torr destilliert wird. Man erhält 0.15 g (81%) farbloses **18**. IR-Vergleich mit authent. Probe<sup>35</sup>.

#### Abfangreaktionen von **6** mit weiteren Ketonen und mit Aldehyden

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/4-Methoxybenzophenon*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29</sup> und 9.55 g (45 mmol) 4-Methoxybenzophenon in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60°C 4 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 3.5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und 4-Methoxybenzophenon), 4 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 1.01 g öliges Substanzgemisch aus 2-(4-Methoxyphenyl)-2,4,5,6-tetraphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on als Diastereomere **22a** und **23a** (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) und **20**. Aufnahmen in wenig Essigester, Anreiben und Kühlen bei 5°C liefert 0.13 g (3%) farbloses **20**<sup>37</sup>. Nach Einengen des Filtrates wird Petrolether (55–70°C) nach Maßgabe der Kristallisation zugesetzt und gekühlt, wobei man 0.51 g **22a/23a** erhält.

b) 0.52 g Substanzgemisch, das erneut an 400 g Kieselgel mit 2 l Chloroform/Ether (7:3) chromatographiert wird, wobei nacheinander anfallen: α) 0.24 g öliges Diastereomergemisch von

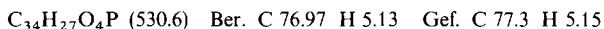
<sup>34</sup> C. F. H. Allen und W. E. Barker, Org. Synth., Coll. Vol. 2, 156 (1943).

<sup>35</sup> A. Michaelis und F. Kammerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8, 1306 (1875); s. auch Lit.<sup>6)</sup>

<sup>36</sup> Aufarbeitung und Isolierung erfolgen wie bei der Photolyse von **4** in 1,4-Dichlorbenzol/Benzophenon beschrieben (s. S. 716).

<sup>37</sup> Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem bei der Photolyse von **4** in 1,4-Dichlorbenzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff/Benzophenon (s. S. 716) erhaltenen Produkt.

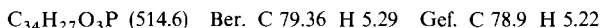
**22a** und **23a**. Gesamtausb. 0.75 g (9%). Aus Essigester/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 183–185°C.



β) 0.2 g farbloses **19** vom Schmp. 220°C<sup>37)</sup>. γ) 0.47 g **19** als blaßgelbes Öl. Aufnehmen in wenig Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220°C<sup>37)</sup>. Gesamtausb. 0.67 g (14%). δ) 0.60 g DC-uneinheitliches, gelbes Öl. Lösen in wenig Ether liefert nach mehreren h 0.07 g (1%) **21** vom Schmp. 259–260°C<sup>37)</sup>. ε) 2.6 g hellbraunes Harz, aus dem man 1.25 g (25%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

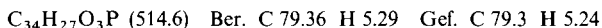
*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/4-Methylbenzophenon*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 8.83 g (45 mmol) 4-Methylbenzophenon in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60°C 4 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 2.5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und 4-Methylbenzophenon), 3.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 0.16 g gelbes, öliges 2,4,5,6-Tetraphenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22b** oder **23b**, Diastereomeres **A**), das aus wenig Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 203–205°C.



b) 0.81 g blaßgelbes, öliges Diastereomeregemisch aus **22b** und **23b** (IR- und DC-Vergleich), das aus wenig Ether bei Raumtemp. farblose Kristalle vom Schmp. 200–205°C liefert. Eine vollständige Trennung gelingt weder durch Säulenchromatographie an 200 g Kieselgel mit 2 l Chloroform/Ether (7:3) noch durch präp. Schichtchromatographie mit den gleichen Hilfsmitteln.

c) 0.04 g blaßgelbes, öliges 2,4,5,6-Tetraphenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**23b** oder **22b**, Diastereomeres **B**), das aus wenig Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55 bis 70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 247–249°C.



Gesamtausb. an **22b/23b**: 1.01 g (14%).

d) 0.22 g (5%) gelbes, öliges **20**. Aufnehmen in wenig Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 254–256°C<sup>37)</sup>.

e) 0.22 g öliges Gemisch aus **19** und **20** (DC-Vergleich mit authent. Proben), das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

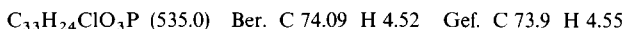
f) 0.55 g (12%) gelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220°C<sup>37)</sup>.

g) 0.55 g DC-uneinheitliches gelbes Öl. Lösen in wenig Ether liefert nach mehreren h 0.18 g (4%) **21** vom Schmp. 259–260°C<sup>37)</sup>.

h) 3.2 g hellbraunes Harz, aus dem man 1.0 g (20%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

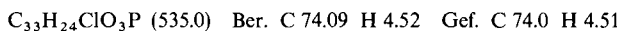
*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/4-Chlorbenzophenon*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 9.74 g (45 mmol) 4-Chlorbenzophenon in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60°C 3.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 3.5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und 4-Chlorbenzophenon), 4.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 0.34 g gelbes, öliges 2-(4-Chlorphenyl)-2,4,5,6-tetraphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22c** oder **23c**, Diastereomeres **A**), das aus wenig Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55 bis 70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 217–218°C.





b) 0.44 g gelbes, öliges Diastereomergemisch aus **22c** und **23c**, das erneut an 200 g Kieselgel mit 1.5 l Chloroform/Ether (7:3) chromatographiert wird, wobei nacheinander anfallen:  $\alpha$ ) 0.24 g **22c** oder **23c**, Diastereomeres **A**. Gesamtausb. 0.58 g (7%);  $\beta$ ) 0.17 g farbloses, öliges 2-(4-Chlorphenyl)-2,4,5,6-tetraphenyl-1,3,4 $\lambda^5$ -dioxaphosphorin-4-on (**23c** oder **22c**, Diastereomeres **B**), das aus wenig Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 202–203 °C.



c) 0.42 g **23c** oder **22c**, Diastereomeres **B**. Gesamtausb. 0.59 g (7%).

d) 0.22 g (5%) gelbes, öliges **20**. Aufnehmen in wenig Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 254–256 °C<sup>37)</sup>.

e) 1.22 g (26%) gelbes, öliges **19**. Aufnehmen in wenig Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221 °C<sup>37)</sup>.

f) 0.20 g DC-uneinheitliches Öl, aus dem mit Ether keine kristallinen Anteile erhalten werden konnten.

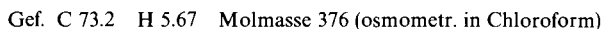
g) 2.62 g braunes Harz, aus dem man 0.88 g (17%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Alkalische Hydrolyse von 22c und 23c:* 0.054 g **22c** bzw. **23c** (Diastereomere **A** bzw. **B**) werden in 40 ml warmem Methanol gelöst, nach Abkühlen mit 20 ml 20proz. wäbr. Kaliumhydroxid versetzt, 4 h bei Raumtemp. gerührt und eingedampft. Aufarbeitung analog der alkalischen Hydrolyse von **8** (s. S. 717) liefert jeweils 0.020 g (92%) 4-Chlorbenzophenon als farbloses Öl (IR-Vergleich mit authent. Probe) sowie 0.030 g (88%) **9**. Zu dessen Identifizierung wird mit ether. Diazomethanlösung<sup>30)</sup> verestert (s. S. 717) und das erhaltene Öl IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als **10** identifiziert.

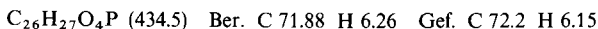
*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Aceton:* 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 2.61 g (45 mmol) Aceton in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 55 °C 4.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 2 ml Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Aceton), 4 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 0.23 g (5%) gelbes, öliges **20**. Aufnehmen in wenig Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 254–256 °C<sup>37)</sup>.

b) 2.86 g fast farbloses Öl, das aus **19** und 2,2-Dimethyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4 $\lambda^5$ -dioxaphosphorin-4-on [**22d** (= **23d**)] besteht. Aus Ether erhält man nach mehreren h 0.30 g (7%) **19** vom Schmp. 220–221 °C<sup>37)</sup>. Nach Eindampfen verbleiben 2.56 g (45%) öliges **22d** (= **23d**), das nach Lösen in Ether, Kühlen auf –70 °C, Anreiben und Zusatz von Petrolether (55–70 °C) kristallisiert. Aus Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 96–98 °C.



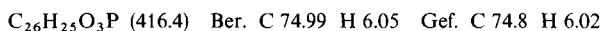
c) 0.92 g blaßgelbes Öl, das nach Aufnehmen in Ether kristallisiert. Aus Benzol/Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 138–140 °C. Es handelt sich offenbar um ein Reaktionsprodukt aus Aceton und dem Carben **5** im Verhältnis 2:1, dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde. – IR (KBr): 1724 (CO), 1220, 1224 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26 (6H), 1.97 (3H), 2.75 (2H), 4.64 (1H). – Im MS-Spektrum ist offenbar kein Molpeak vorhanden, wohl aber u. a. Fragmente für  $m/e$  = 291 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PO–CH–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 15%], 201 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PO, 80%], 118 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH–CO, 100%) und 43 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, 43%].



d) 1.4 g braunes Harz, aus dem man 0.77 g (15%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Cyclohexanon*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 4.41 g (45 mmol) Cyclohexanon in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60°C 4.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 4 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Cyclohexanon), 3 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 3.86 g blaßgelbes Öl, das aus **20** und 4',5',6'-Triphenylspiro[cyclohexan-1,2'-[1,3,4λ<sup>5</sup>]dioxaphosphorin]-4'-on [**22e** (= **23e**)] besteht. Aus Ether erhält man nach Kühlen auf -70°C und Anreiben 0.19 g (4%) farbloses **20** vom Schmp. 254–256°C<sup>37)</sup>. Nach Eindampfen verbleiben 3.67 g (59%) öliges **22e** (= **23e**), das nach Lösen in Ether, Kühlen auf 0°C, Anreiben und Zusatz von Petrolether (55–70°C) kristallisiert. Aus Ether/Petrolether bei -70°C farblose Kristalle vom Schmp. 137–139°C (sehr langsame Kristallisation).



b) 0.32 g (7%) gelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221°C.

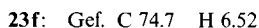
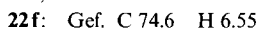
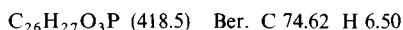
c) 0.20 g DC-uneinheitliches Öl, aus dem mit Ether keine kristallinen Anteile erhalten werden konnten.

d) 1.4 g hellgelbes Harz, aus dem man 0.96 g (19%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/tert-Butyl-methyl-ke-ton*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 4.50 g (45 mmol) tert-Butyl-methyl-ke-ton in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 55°C 5.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 3 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und tert-Butyl-methyl-ke-ton), 3.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 0.12 g (2%) gelbes, öliges (*Z*)-2-tert-Butyl-2-methyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22f**), das bei Etherzusatz sofort kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 222–223°C.

b) 2.36 g (38%) blaßgelbes, öliges (*E*)-2-tert-Butyl-2-methyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**23f**), das bei Raumtemp. größtenteils kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55 bis 70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 155–157°C.



c) 0.73 g (15%) blaßgelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221°C<sup>37)</sup>.

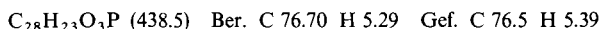
d) 0.43 g DC-uneinheitliches Öl. Lösen in wenig Ether liefert nach mehreren h bei Raumtemp. 0.05 g (1%) farbloses **21** vom Schmp. 259–260°C<sup>37)</sup>.

e) 1.90 g braunes Harz, aus dem man 1.25 g (25%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Acetophenon*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 5.41 g (45 mmol) Acetophenon in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60°C 5.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Acetophenon), 4 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 1.60 g blaßgelbes Öl, das aus **20** und 2-Methyl-2,4,5,6-tetraphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (Diastereomerengemisch **22g**/**23g**) besteht. Aus Ether erhält man nach mehreren h bei Raumtemp. 0.12 g (3%) farbloses **20** vom Schmp. 254–256°C<sup>37)</sup>. Nach Eindampfen verbleiben 1.48 g (23%) öliges Diastereomerengemisch **22g**/**23g**, das nicht aufgetrennt werden konnte. Durch Lösen in

Petrolether (55–70°C) und Kühlen auf –70°C erhält man ein erstarrtes Öl, das > +65°C zu erweichen beginnt.



b) 0.51 g (11%) blaßgelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221°C<sup>37)</sup>.

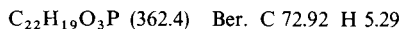
c) 0.2 g DC-uneinheitliches Öl. Lösen in wenig Ether liefert nach mehreren h bei Raumtemp. 0.03 g (1%) **21** vom Schmp. 259–260°C<sup>37)</sup>.

d) 2.8 g hellbraunes Harz, aus dem man 1.05 g (21%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in Tetrachlorkohlenstoff/Acetaldehyd*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 1.98 g (90 mmol) Acetaldehyd in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff (Suspension) werden bei 15°C 22 h bestrahlt. Nach Eindampfen bei 40°C i. Vak. wird der ölige Rückstand an 400 g Kieselgel mit 3.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 1.26 g (23%) blaßgelbes, öliges (*Z*)-2-Methyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22h**), das aus Ether kristallisiert. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 199–200°C.

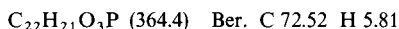
b) 1.47 g (27%) gelbes, öliges (*E*)-2-Methyl-4,5,6-triphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**23h**), das aus Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 160–161°C.



**22h**: Gef. C 73.0 H 5.23

**23h**: Gef. C 72.8 H 5.33

c) 0.46 g (8%) (*Diphenylphosphoryl*)phenylelessigsäure-ethylester als blaßgelbes Harz, das beim Aufnehmen in Ether kristallisiert. Aus Benzol/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 177–179°C. – IR (KBr): 1725 (CO), 1190, 1218 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.00 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.69 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.0 Hz, CH-aliph.).



Gef. C 72.7 H 5.85 Molmasse 364 (MS)

d) 0.45 g DC-uneinheitliches gelbes Öl. Lösen in Ether liefert nach mehreren h bei Raumtemp. 0.06 g (1%) **21** vom Schmp. 259–260°C<sup>37)</sup>.

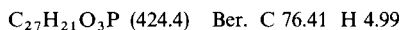
e) 1.60 g braunes Harz, aus dem man 0.45 g (9%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Benzaldehyd*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 4.78 g (45 mmol) Benzaldehyd in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60°C 4 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 3.5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Benzaldehyd), 4.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 0.22 g (3%) blaßgelbes, öliges (*Z*)-2,4,5,6-Tetraphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22i**), das aus Ether kristallisiert. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 244°C. (Analyse s. unter c)).

b) 0.77 g (12%) gelbes, öliges Diastereomerenmischung **22i/23i**. Die vollständige Auftrennung gelingt weder durch Säulenchromatographie an 200 g Kieselgel mit 2 l Chloroform/Ether (7:3) noch durch präp. Schichtchromatographie mit den gleichen Hilfsmitteln. Aus Ether erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 205–208°C.

c) 1.77 g (28%) gelbes, öliges (*E*)-2,4,5,6-Tetraphenyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**23i**), das aus Ether kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 210°C.



**22i**: Gef. C 76.5 H 5.06

**23i**: Gef. C 76.4 H 5.03

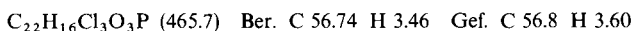
d) 0.83 g (17%) gelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221 °C<sup>37)</sup>.

e) 0.53 g DC-uneinheitliches Öl, aus dem mit Ether keine kristallinen Anteile erhalten werden konnten.

f) 1.2 g braunes Harz, aus dem man 0.68 g (13%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Trichloracetaldehyd*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 6.63 g (45 mmol) Trichloracetaldehyd in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60 °C 5.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 2.5 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol), 3.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 0.98 g (15%)<sup>38)</sup> öliges 4,5,6-Triphenyl-2-trichlormethyl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22j** bzw. **23j**), das aus Ether bei Raumtemp. kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 191–192 °C.



b) 0.13 g (3%)<sup>38)</sup> hellbraunes, öliges **20**. Lösen in Ether, Kühlen auf –30 °C und Anreiben liefert farblose Kristalle vom Schmp. 254–256 °C<sup>37, 39)</sup>.

c) 0.17 g (4%)<sup>38)</sup> hellbraunes, öliges **19**, Lösen in Ether, Kühlen auf –30 °C und Anreiben liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221 °C<sup>37, 39)</sup>.

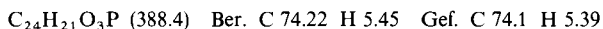
d) 0.2 g (4%) nicht umgesetztes **4** (IR-Vergleich mit authent. **4**<sup>29)</sup>).

e) 0.6 g DC-uneinheitliches, rötliches Öl. Lösen in Ether, Kühlen auf –30 °C und Anreiben liefert 0.03 g (1%)<sup>38)</sup> fast farbloses **21** vom Schmp. 259 °C<sup>37)</sup>.

f) 3.5 g braunes Harz, aus dem man 1.82 g (37%)<sup>38)</sup> **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Crotonaldehyd*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 3.15 g (45 mmol) Crotonaldehyd in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60 °C 4.5 h bestrahlt. Chromatographie an 400 g Kieselgel mit 4 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Crotonaldehyd), 3.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 2.61 g (45%) gelbes, öliges 4,5,6-Triphenyl-2-(1-propenyl)-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**22k** bzw. **23k**), das aus Ether bei Raumtemp. kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 157–158 °C.



b) 0.68 g (14%) gelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221 °C<sup>37)</sup>.

c) 0.22 g DC-uneinheitliches, blaßgelbes Öl, aus dem mit Ether keine kristallinen Anteile erhalten werden konnten.

d) 0.37 g DC-uneinheitliches, blaßgelbes Öl. Lösen in Ether liefert nach mehreren h 0.05 g (1%) farbloses **21** vom Schmp. 259–260 °C<sup>37)</sup>.

e) 1.9 g hellbraunes Harz, aus dem man 1.5 g (30%) **9** erhält<sup>36)</sup>.

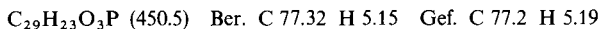
*Photolyse von 4 in 1,4-Dichlorbenzol/Zimtaldehyd*: 5.20 g (15 mmol) **4**<sup>29)</sup> und 5.35 g (45 mmol) Zimtaldehyd in 300 ml 1,4-Dichlorbenzol werden bei 60 °C 6 h bestrahlt. Chromatographie an

<sup>38)</sup> Die Prozentangaben beziehen sich auf umgesetztes **4**.

<sup>39)</sup> Zur Entfernung von überschüssigem Chloralhydrat wird bei 80 °C i. Vak. eingedampft und solange belassen, bis sich dieses im Rückstand durch DC (Sichtbarmachung von Chloralhydrat mit Ioddampf) nicht mehr nachweisen läßt.

400 g Kieselgel mit 9 l Benzol (Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol und Zimtaldehyd), 3.5 l Chloroform/Ether (7:3) und 1.2 l Methanol/Essigester (2:1) liefert nacheinander:

a) 2.14 g (32%)<sup>38)</sup> gelbes, öliges 4,5,6-Triphenyl-2-styryl-1,3,4λ<sup>5</sup>-dioxaphosphorin-4-on (**221** bzw. **231**), das nach Lösen in Ether, Zusatz von Petrolether (55–70°C) und Anreiben bei Raumtemp. kristallisiert. Aus Essigester/Petrolether (55–70°C) farblose Kristalle vom Schmp. 158–160°C.



b) 0.38 g (8%)<sup>38)</sup> gelbes, öliges **19**. Aufnehmen in Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 220–221°C<sup>37)</sup>.

c) 0.09 g (2%) nicht umgesetztes **4** (IR-Vergleich mit authent. **4**<sup>29)</sup>).

d) 0.23 g DC-uneinheitliches gelbes Öl. Lösen in wenig Ether liefert nach mehreren h 0.06 g (1%)<sup>38)</sup> **21** vom Schmp. 259–260°C<sup>37)</sup>.

e) 2.4 g hellbraunes Harz, aus dem man 1.12 g (23%)<sup>38)</sup> **9** erhält<sup>36)</sup>.

*Thermische Isomerisierung von 22f:* Die Lösung von 0.02 g **22f** in 0.5 ml 1,2-Dichlorbenzol wird in einem NMR-Röhrchen auf 150°C erhitzt und ihr <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in einem Abstand von jeweils 2 h gemessen. Nach 10 h hat sich **22f** fast vollständig in **23f** umgewandelt (<sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authent. Probe).

*Erhitzen von 8 in Gegenwart von 4-Methylbenzophenon:* 0.25 g (0.5 mmol) **8** und 0.20 g (1.02 mmol) 4-Methylbenzophenon in 25 ml 1,2-Dichlorbenzol werden 5 h auf 120°C und anschließend 8 h auf 176°C erhitzt. Chromatographie an 60 g Kieselgel mit 500 ml Benzol (Abtrennung von 1,2-Dichlorbenzol und 4-Methylbenzophenon) und 300 ml Chloroform/Ether (7:3) liefert ausschließlich unverändertes **8** als blaßgelbes Öl, das in Ether kristallisiert. IR-Vergleich mit authent. Probe. <sup>1</sup>H-NMR- und DC-Untersuchungen der bei 120 und 176°C erhaltenen Rohprodukte geben keinen Hinweis auf die Bildung von **22b** bzw. **23b**.

[151/77]