

Carbene, 22¹⁾

Phosphene: Abfangreaktionen von (Diphenylmethyl)phenylphosphan-oxid durch [2 + 2]-Cycloaddition mit Aldehyden

Manfred Regitz* und Helmut Eckes

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. Januar 1980

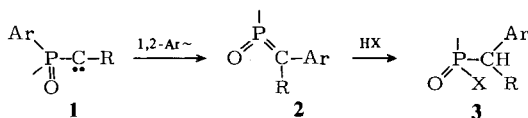
Die Photolyse von (Diazobenzyl)diphenylphosphan-oxid (**5**) in Benzol liefert das kurzlebige (Diphenylmethyl)phenylphosphan-oxid (**15**) über das Carben **12**. Das Heterocumulene wird durch der Photolyselösung zugesetzte aromatische Aldehyde in einer [2 + 2]-Cycloaddition abgefangen unter Bildung der 1,2λ⁵-Oxaphosphetane **16a** – **e**. Carbenreaktionen mit dem Solvens (Bildung des Norcaradiens **13**) sowie den Abfangreagenzien (Bildung der C/H-Insertionsprodukte **10a** und **b**) lassen sich nicht vermeiden. Mit den α,β-ungesättigten Aldehyden **22a** – **c** werden primär die 1,2λ⁵-Oxaphosphetane **23a** – **c** gebildet; sie gehen ganz oder teilweise Photofragmentierung zu den 1,3-Butadienen **24a** – **c** und Phenylphosphan-dioxid (**25**) ein.

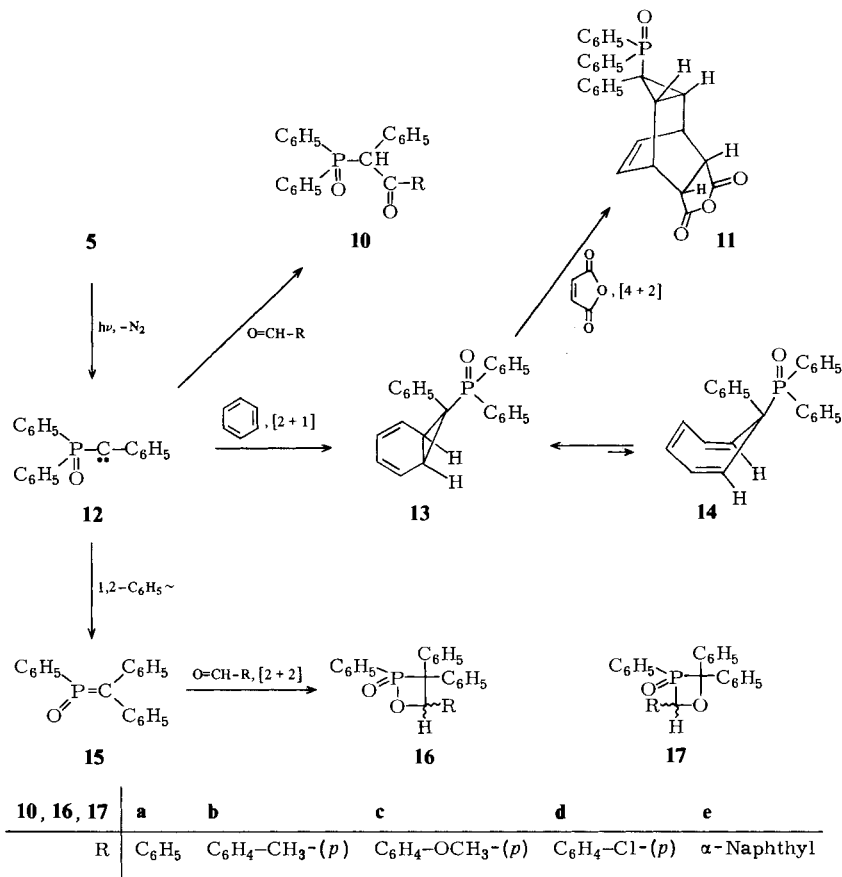
Carbenes, 22¹⁾

Phosphenes: Trapping Reactions of (Diphenylmethylene)phenylphosphane Oxide by [2 + 2]-Cycloaddition with Aldehydes

The photolysis of (diazobenzyl)diphenylphosphane oxide (**5**) in benzene yields the short-lived (diphenylmethylene)phenylphosphane oxide (**15**) via the carbene **12**. The heterocumulene is trapped by aromatic aldehydes, which are added to the reaction mixture, in a [2 + 2]-cycloaddition reaction with formation of the 1,2λ⁵-oxaphosphetanes **16a** – **e**. Carbene reactions with the solvent (formation of the norcaradiene **13**) as well as with the trapping reagents (formation of the C/H-insertion products **10a** and **b**) cannot be avoided. With the α,β-unsaturated aldehydes **22a** – **c**, the 1,2λ⁵-oxaphosphetanes **23a** – **c** are primarily formed. They undergo a complete or a partial photofragmentation to the 1,3-butadienes **24a** – **c** and phenylphosphane dioxide (**25**).

Arylphosphorylcarbene (**1**), die man photochemisch aus entsprechenden Diazoalkanen erzeugt, können sich unter 1,2-Arylverschiebung vom Phosphor zum Carbenkohlenstoff in Methylenephosphan-oxide (**2**) umlagern^{2,3)}. Diese gehören zu den kurzlebigen Vertretern der fünfbindigen Phosphorderivate mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 3, deren Existenz bisher nur durch Abfangreaktionen gesichert ist⁴⁾. So lassen sich z. B. die auch als „Phosphene“ bezeichneten Heterocumulene **2**⁵⁾ mit protischen Nucleophilen (Wasser, Methanol, Anilin u. a.) glatt in die Phosphinsäurederivate **3** umwandeln⁵⁾, was an vergleichbares Verhalten der Ketene erinnert.





Mit Ausnahme der Photolyse von **5** in Benzol/4-Methoxybenzaldehyd reagiert das Carben **12** auch mit dem Solvens im Verhältnis 1 : 1 zu dem Norcaradien **13** (**13** – 23%). Im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) erscheinen die vier olefinischen Protonen als Multiplett bei 6.45 – 7.04 ppm, während die beiden Cyclopropanprotonen bei 3.46 ppm als Dublett mit einer Phosphorkopplung von 14 Hz auftreten, das durch kleine Kopplungen mit den Wasserstoffen des Cyclohexadienteiles weiter aufgespalten ist. Die Größe der P/H-Kopplung gibt, wie aus einer Untersuchung an 7-Dialkoxyphosphoryl-7-phenylnorcaradienen bekannt ist¹⁴⁾, einen eindeutigen Hinweis auf die *cis*-Anordnung der koppelnden Kerne. Dem 7-Phenylrest kommt damit zwangsläufig die *endo*-Position zu. Aus der chemischen Verschiebung der 1,6-Wasserstoffe (s. hierzu Lit.^{14,15)} und der Tatsache, daß sich diese auch in den Hochtemperaturspektren (Benzonitril bis 170 °C) nicht ändert, darf geschlossen werden, daß **13** zumindest nicht mit einem wesentlichen Anteil an valenzisomerem Cycloheptatrien **14** im Gleichgewicht steht.

Chemisch ist **13** durch Diels-Alder-Addition mit Maleinsäureanhydrid zu dem Tricyclus **11** charakterisiert. Zu dessen Struktur gelangt man unter der Annahme, daß aus allgemeinen sterischen Gründen der Angriff des Dienophils nur von der dem Dreiring

abgewandten Seite erfolgt¹⁶⁾ und die Aldersche Regel eingehalten wird, die die *endo*-Addition vorsieht¹⁷⁾, sowie der ¹H-NMR-Aussage, daß die ursprüngliche Konfiguration an C-7 des Norcaradiens im Cycloaddukt erhalten geblieben ist: Die Dreiringprotonen nehmen nach wie vor die *cis*-Stellung zum Phosphor ein ($\delta = 2.52$, $^3J_{P,H} = 15$ Hz).

Mit den zuvor abgehandelten intermolekularen Carbenreaktionen konkurriert nun noch die zum Triphenylphosphin **15** führende Umlagerung; letzteres reagiert mit den als Abfangreagenzien zugesetzten Aldehyden in einer [2 + 2]-Cycloaddition zu den 1,2λ⁵-Oxaphosphetanen **16a – e** (10 – 20%).

Tab. 1. Spektroskopische Daten der 1,2λ⁵-Oxaphosphetane **16a – e** und **23c**

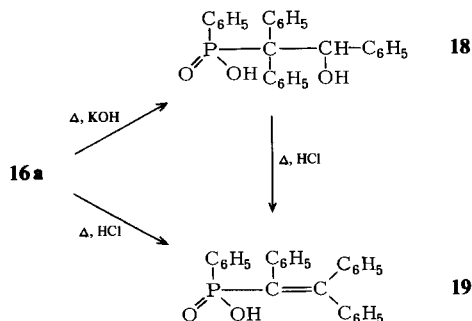
| 1,2λ ⁵ - Oxaphos- phetan | IR (KBr, cm ⁻¹) | | | ¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz) CH-Methin (³ J _{P,H}) | MS (m/e, % relat. Intensität) | |
|---|-----------------------------|----------------------------|-----------|--|-------------------------------|--|
| | P – Phenyl | P = O | P – O – C | | M ⁺ | M ⁺ – C ₆ H ₅ PO ₂ |
| 16a | 1444 | 1234 1223 | 970 | 4.80 (23) | 396 (2) | 256 (87) |
| 16b | 1440 | 1238 1208 | 978 | 4.80 (24) ^{a)} | 410 (6) | 270 (100) |
| 16c | 1440 | 1238 1209 | 973 | 4.79 (23) ^{b)} | 426 (41) | 286 (100) |
| 16d | 1448 | 1240 1210 | 980 | 4.77 (26) | 431 (8) | 291 (39) |
| 16e | 1449 | 1229 1212 (Schulter) | 965 | 5.07 (26) | 446 (28) | 306 (100) |
| 23c | 1441 | 1235 1211 | 985 | 4.71 (23) ^{c)} | 436 (66) | 296 (46) |

a) $\delta = 2.44$ (s, CH₃). – b) $\delta = 3.85$ (s, OCH₃). – c) $\delta = 2.09$ (d, $^4J_{H,H} = 1$ Hz, CH₃), 6.31 (dd, $J = 4.5$ und 1.0 Hz, =CH).

Während die IR- und ¹H-NMR-Daten der Cycloaddukte noch einigermaßen auch mit den bei entgegengesetzter Orientierung der Additionspartner entstehenden 1,3λ⁵-Oxaphosphetanen **17a – e** zu vereinbaren wären (s. Tab. 1), gilt dies nicht für die Massenspektren. Sie zeigen neben M⁺ vor allem die Fragmente M⁺ – C₆H₅PO₂ mit hoher relativer Intensität (s. Tab. 1), die nur mit der 1,2λ⁵-Oxaphosphetankonstitution **16** in Einklang zu bringen sind. Offen bleibt noch die Frage, wie die Substituenten in den Positionen 2 und 4 relativ zueinander angeordnet sind. Für das Vorliegen von *cis/trans*-isomeren 1,2λ⁵-Oxaphosphetanen gibt es weder dünn-schichtchromatographische noch ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise. Man darf aber vermuten, daß aus sterischen Gründen die 2-ständige Phenylgruppe und der 4-ständige Arylrest die *trans*-Anordnung besitzen. Diese ist für die 1-Chlor- und 3-Methylsubstituenten im 1-Chlor-2,2,3,4,4-pentamethylphosphetan-1-on durch Röntgenstrukturanalyse belegt¹⁸⁾.

Chemisch ist die Konstitution der Cycloaddukte **16** durch Hydrolysen abgesichert, die modellhaft für **16a** ausgeführt wurden und unter Ringöffnung verlaufen.

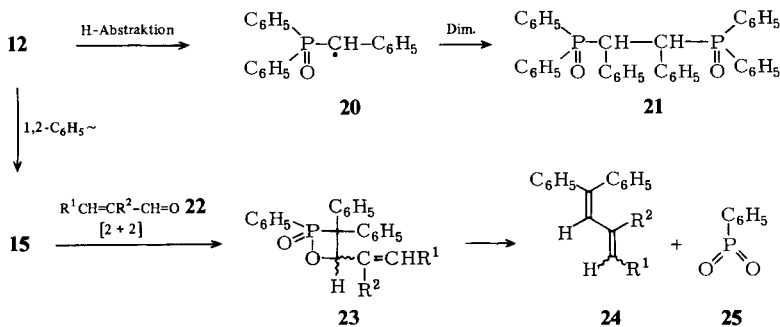
Im alkalischen Milieu entsteht die β-Hydroxyphosphinsäure **18**. Im IR-Spektrum (KBr) zeigt sie breite OH-Absorption mit Schwerpunkt bei 2300 cm⁻¹; im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) tritt das β-Proton bei 5.40 ppm als Dublett auf ($^3J_{P,H} = 10$ Hz); die



beiden Hydroxylwasserstoffe erscheinen gemeinsam bei 8.80 ppm und verschwinden beim Deuterieren. Die saure Hydrolyse von **16a** liefert die Vinylphosphinsäure **19**, vermutlich über primär gebildetes **18**, das letztlich dehydratisiert wird und 1,2-Phenylverschiebung eingeht. Daß der Schritt **18** → **19** grundsätzlich möglich ist, wurde unter authentischen Hydrolysebedingungen aufgezeigt. Im IR-Spektrum (KBr) weist **19** die für eine Phenylphosphinsäure typischen Absorptionen auf [2550, 2200 (jeweils sehr breit, OH), 1594 (C=C), 1440 (P-Phenyl), 1152, 1170 cm^{-1} (P=O)].

Abfangreaktionen von **15** mit Zimtaldehyden

Abfangversuche des Phosphens **15** mit den Zimtaldehyden **22a**–**c**, vorgenommen unter den für aromatische Aldehyde bewährten Bedingungen, liefern insofern abweichende Ergebnisse, als nur für α -Methylzimtaldehyd (**22c**) ein $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetan (**23c**, 20%) erhalten wurde. Mit allen Abfangreagenzien wurden dagegen in bescheidenen Ausbeuten (8–12%) 1,3-Butadiene (**24a**–**c**) isoliert. Lediglich bei der Photolyse von **5** in Benzol/Zimtaldehyd (**22a**) entsteht auch noch das Bisphosphanoxid **21** (20%). Es geht aus dem Carben **12** hervor, das durch Wasserstoffabstraktion das Radikal **20** liefert; dieses dimerisiert anschließend zu **21**.



| 22 - 24 | a | b | c |
|----------------|------------------------|--|------------------------|
| R^1 | C_6H_5 | $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (<i>p</i>) | C_6H_5 |
| R^2 | H | H | CH_3 |

Für das Cycloaddukt **23c** gelten die gleichen Konstitutionsargumente wie für die Verbindungen **16a–e** (s. dort sowie Tab. 1). Die Konstitution der 1,3-Butadiene **24a–c** beruht vor allem auf elementaranalytischen und massenspektrometrischen Ergebnissen. Das Auftreten von M^+ , $M^+ - C_6H_5CH$ sowie von $(C_6H_5)_2C^+$ ist allen Spektren gemeinsam.

Die Bildung der 1,3-Butadiene läßt sich plausibel so deuten, daß die durch [2+2]-Cycloaddition aus **15** und **22a–c** entstandenen 1,2 λ^5 -Oxaphosphetane **23a–c** entweder ganz (**23a** und **b**) oder teilweise (**23c**) einer Photofragmentierung unterliegen, die **24a–c** sowie Phenylphosphan-dioxid (**25**) liefert, das vermutlich oligomerisiert¹⁹) oder polymerisiert. Bei der Photolyse von 4-Vinyl-1,2 λ^5 -oxaphosphetanen in Methanol kann **25** unmittelbar als Benzolphosphonsäure-monomethylester abgefangen werden⁹). Daß nur die 1,2 λ^5 -Oxaphosphetane **23** und nicht auch **16** photofragmentieren, liegt vermutlich daran, daß letztere im Gegensatz zu den Vinylderivaten kaum noch in der Lage sind, das eingestrahlte Licht ($\lambda > 280$ nm) zu absorbieren [**16a**: $\epsilon_{280} \approx 200$; **23c**: $\epsilon_{280} \approx 8600$ (Methanol)].

Im systematischen Sinne ist die Reaktion **15** + **22** \rightarrow **24** + **25** als photochemische Olefinierung zu verstehen. Die Parallelen, auch die mechanistischen²⁰), zur Wittig-Reaktion sind unverkennbar. Im Gegensatz zu dieser sind allerdings phosphororganisches Edukt (**15**) und Produkt (**25**) nur kurzlebige Zwischenstufen. Über präparative Anwendungen dieser Carbonylolefinierung wird an anderer Stelle berichtet⁹).

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

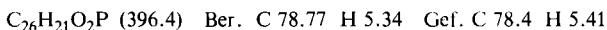
Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – Photolysen: Bestrahlungsgefäß nach Schenk²¹) aus Duran-50-Glas mit der Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK, 125 Watt; vor der Bestrahlung wurde die Apparatur mit Reinstickstoff gespült. – Säulenchromatographie: Wassergekühlte Säulen mit Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm; die Trennungen wurden an Kieselgel Merck GF₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünnenschichtchromatographisch kontrolliert. – IR-Spektren: Beckman IR-20A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian VN 14 und Hitachi-Perkin-Elmer R-24 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – MS: Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren von Walisch²²).

(Diazobenzyl)diphenylphosphan-oxid (**5**)¹³): Zu der Lösung von 264 g (1.2 mol) Chlordiphenylphosphan in 1 l Dioxan tropft man unter Stickstoff bei Raumtemp. ein Gemisch aus 21.6 g (1.2 mol) Wasser und 100 ml Dioxan. Man rührt weitere 4 h, dampft i. Vak. ein, nimmt den öligen Rückstand in 500 ml Benzol auf und fügt die Lösung von 168 g (0.56 mol) Hydrobenzamid (**8**)²³) in 1 l Benzol hinzu. Nach 20 h saugt man das ausgeschiedene **9** ab, suspendiert den noch feuchten Niederschlag in einem Gemisch aus 1 l Ether und 200 ml Ethanol, gibt unter Rühren 240 ml 6 N HCl zu, saugt nach 30 min erneut ab und wäscht mit Ether nach. Das so erhaltene Hydrochlorid von **6** wird in einem Scheidetrichter in 1.2 l Chloroform suspendiert, dreimal mit je 250 ml gesättigter, wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Zugabe von 8.5 g (0.14 mol) Eisessig und 65.0 g (0.55 mol) Isoamylnitrit erhitzt man die Lösung 5 min unter Rückfluß, versetzt nochmals mit 15.0 g (0.13 mol) Isoamylnitrit und hält weitere 15 min am Sieden. Nach Abkühlen

schüttelt man nacheinander mit 200 ml 1 N H₂SO₄, 200 ml gesättigter, wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser aus, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Ausb. 100–110 g (26–29%, bezogen auf Chlordiphenylphosphan) orangerotes **5** vom Zers.-P. 155 °C (aus Ethanol) (Lit.¹⁰: 155–156 °C). IR-Vergleich mit dem aus **4** erhaltenen Produkt¹⁰.

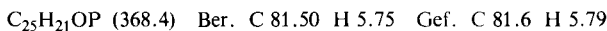
Photolyse von 5 in Gegenwart von Benzaldehyd: Die Lösung von 9.5 g (30 mmol) **5** und 10.6 g (100 mmol) Benzaldehyd in 750 ml wasserfreiem Benzol wird 4 h bestrahlt (95% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 50 ml Methanol gelöst. Kühlen auf –20 °C liefert 2.1 g (18%) 2,3,3,4-Tetraphenyl-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2-on (**16a**) vom Schmp. 245–246 °C (aus n-Butanol).



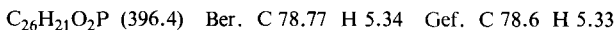
Das Methanolfiltrat wird i. Vak. eingedampft und an 300 g Kieselgel (Säule 2.8 × 150 cm) chromatographiert.

a) Eluieren mit 1 l Benzol liefert den nicht umgesetzten Benzaldehyd zurück. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

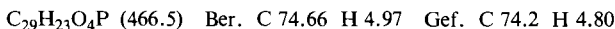
b) Weiteres Eluieren mit 2.5 l Ether liefert 2.0 g (18%) farbloses 7-*exo*-Diphenylphosphoryl-7-*endo*-phenylnorcaradien (**13**) vom Schmp. 179–180 °C (aus Essigester).



c) Weiteres Eluieren mit 2 l Essigester liefert 0.9 g (8%) (*α*-Benzoylbenzyl)diphenylphosphan-oxid (**10a**) vom Schmp. 230–231 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 1670 (CO), 1189 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.78 (d, ³J_{P,H} = 12 Hz, CH-Benzyl).

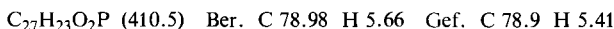


3-*exo*-Diphenylphosphoryl-3-*endo*-phenyltricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäureanhydrid (**11**): Die Lösung von 123 mg (0.33 mmol) **13** und 32 mg (0.33 mmol) Maleinsäureanhydrid in 1 ml Xylol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und 24 h bei –15 °C belassen. Man erhält 80 mg (52%) farbloses **11** vom Zers.-P. 223 °C (aus Toluol). – IR (KBr): 1790, 1775 (C=O), 1440 (P–Phenyl), 1224, 1193 cm⁻¹ (P=O).



Photolyse von 5 in Gegenwart von p-Methylbenzaldehyd: Die Bestrahlung von 9.5 g (30 mmol) **5** und 12.0 g (100 mmol) *p*-Methylbenzaldehyd in 750 ml Benzol liefert nach 5 h (95% Stickstoff) analog die folgenden Verbindungen:

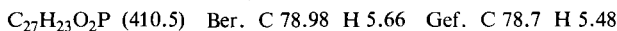
a) 1.2 g (10%) 2,3,3-Triphenyl-4-(*p*-toluyl)-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2-on (**16b**) vom Schmp. 241–242 °C (aus Chloroform/Ether bei –70 °C).



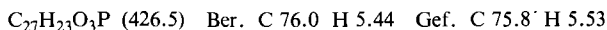
b) nicht umgesetzten *p*-Methylbenzaldehyd. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

c) 2.5 g (23%) **13** vom Schmp. 180 °C. IR-Vergleich mit dem bei der Photolyse von **5** in Benzol/Benzaldehyd erhaltenen Produkt.

d) 2.2 g (18%) Diphenyl[*α*-(*p*-toluyl)benzyl]phosphan-oxid (**10b**) vom Schmp. 225–227 °C (aus Chloroform/Ether bei –70 °C). – IR (KBr): 1675 (CO), 1190 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, CH₃), 5.80 (d, ³J_{P,H} = 12 Hz, CH-Benzyl).

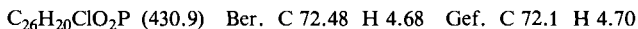


Photolyse von 5 in Gegenwart von p-Methoxybenzaldehyd: Die Lösung von 10.0 g (31 mmol) **5** und 10.9 g (80 mmol) *p*-Methoxybenzaldehyd in 400 ml wasserfreiem Benzol wird 7 h bei 45 °C bestrahlt (90% Stickstoff) und der während der Photolyse aufgetretene Niederschlag abfiltriert. Nach Digerieren mit 50 ml Methanol erhält man 2.0 g (15%) 4-(*p*-Methoxyphenyl)-2,3,3-triphenyl-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2-on (**16c**) vom Schmp. 217 °C (aus n-Butanol).



Die chromatographische Aufarbeitung des Filtrates von **16c** liefert lediglich Produktgemische, die nicht weiter untersucht wurden.

Photolyse von 5 in Gegenwart von p-Chlorbenzaldehyd: Die Lösung von 9.5 g (30 mmol) **5** und 14.1 g (100 mmol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 750 ml wasserfreiem Benzol wird 3 h bestrahlt (100% Stickstoff), i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 50 ml Methanol gelöst und bei -20°C zur Kristallisation belassen. Ausb. 2.6 g (20%) *4*-(*p*-Chlorphenyl)-2,3,3-triphenyl-1,2λ⁵-oxaphosphetan (**16d**) vom Schmp. 243–245 °C (aus Ethanol).



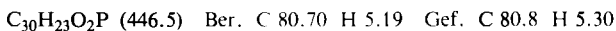
Das Methanolfiltrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 300 g Kieselgel (Säule 2.8 × 150 cm) chromatographiert.

a) Eluieren mit 1.2 l Benzol liefert den nicht umgesetzten *p*-Chlorbenzaldehyd zurück. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

b) Weiteres Eluieren mit 2.5 l Essigester liefert 1.4 g (13%) farbloses **13** vom Schmp. 179–180 °C. IR-Vergleich mit dem bei der Photolyse von **5** in Benzol/Benzaldehyd erhaltenen Produkt.

Photolyse von 5 in Gegenwart von α-Naphthylaldehyd: Die Bestrahlung von 9.5 g (30 mmol) **5** und 15.6 g (100 mmol) α-Naphthaldehyd in 750 ml Benzol liefert nach 5 h (100% Stickstoff) analog zur Reaktion mit *p*-Chlorbenzaldehyd (vorstehend) die folgenden Verbindungen:

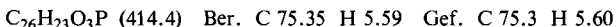
a) 2.4 g (18%) *4*-(α-Naphthyl)-2,3,3-triphenyl-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2-on (**16e**) vom Schmp. 248–249 °C (aus *n*-Butanol).



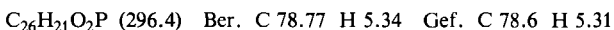
b) nicht umgesetzten α-Naphthaldehyd. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

c) 1.5 g (18%) farbloses **13** vom Schmp. 179–180 °C. IR-Vergleich mit dem bei der Photolyse von **5** in Benzol/Benzaldehyd erhaltenen Produkt.

(β-Hydroxy-α,α-diphenylphenethyl)phenylphosphinsäure (18): 0.45 g (1.1 mmol) **16a** in 10 ml Ethanol/10 ml 1 N wäbr. KOH (10 mmol) werden 2 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen mit 6 N HCl neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 30 ml Methylenchlorid behandelt und das Filtrat erneut eingedampft, wobei man 0.37 g (82%) **18** vom Schmp. 140 °C (aus Ether/Petrolether 50–70 °C) erhält.



Phenyl(triphenylvinyl)phosphinsäure (19): a) *Durch saure Hydrolyse von 16a:* 0.30 g (0.76 mmol) **16a** in 10 ml 6 N HCl/10 ml Ethanol werden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen bei 0 °C erhält man 0.20 g (66%) **19** mit Schmp. 275–276 °C (aus *n*-Butanol).

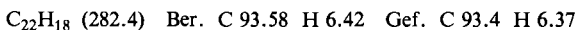


b) *Durch saure Umlagerung von 18:* 0.10 g (0.24 mmol) **18** in 10 ml 6 N HCl/10 ml Ethanol werden 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen bei 0 °C erhält man 0.06 g (60%) **19** vom Schmp. 275 °C (aus *n*-Butanol). Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

Photolyse von 5 in Gegenwart von Zimtaldehyd (22a): Die Lösung von 12.7 g (40 mmol) **5** und 13.2 g (100 mmol) frisch destilliertem **22a** in 800 ml wasserfreiem Benzol wird 15 h bestrahlt (95% Stickstoff), wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag bildet. Ausb. 2.3 g (20%) *1,2-Bis(diphenylphosphoryl)-1,2-diphenylethan (21)* vom Schmp. 310 °C (aus Eisessig oder *n*-Butanol) (Lit. ²⁴): 310–315 °C). IR-Vergleich mit authentischer Probe²⁴). – IR (KBr): 1440 (P–Phenyl), 1180, 1197 cm^{-1} (PO). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, Tetramethylsilan als externer Standard): δ = 4.50 (d, ²J_{P,H} = 11 Hz, CH–C₆H₅). – MS (20 eV): *m/e* = 583 (3%, M⁺), 368 (16%, M⁺ – (C₆H₅)₂P(O)CH), 201 (100%, (C₆H₅)₂PO).

Das Benzolfiltrat von **21** wird i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an 230 g Kieselgel (Säule 2.4×150 cm) chromatographiert.

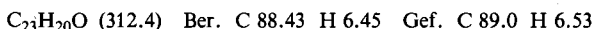
a) Eluieren mit 300 ml Benzol liefert 1.1 g (9%) *1,1,4-Triphenyl-1,3-butadien* (**24a**) als rasch kristallisierendes Öl. Farblose Kristalle vom Schmp. $97-98^\circ\text{C}$ (aus Ether bei -70°C) (Lit.²⁵): $101-102^\circ\text{C}$). – MS (70 eV): $m/e = 282$ (100%, M^+), 205 (32%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 192 (90%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 166 (20%, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$).



b) Weiteres Eluieren mit 1 l Benzol/Ether (95:5) liefert nicht umgesetztes **22a** zurück. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

Photolyse von 5 in Gegenwart von p-Methoxyzimtaldehyd (22b): Die Lösung von 12.7 g (40 mmol) **5** und 16.2 g (100 mmol) **22b** in 80 ml wasserfreiem Benzol wird 24 h bestrahlt (95% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an 400 g Kieselgel (Säule 3.2×150 cm) chromatographiert.

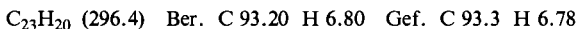
a) Eluieren mit 1.3 l Benzol liefert 1.4 g (12%) *4-(p-Methoxyphenyl)-1,1-diphenyl-1,3-butadien* (**24b**) vom Schmp. $87-89^\circ\text{C}$ (aus Cyclohexan/Petrolether $50-70^\circ\text{C}$ bei -20°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.68$ (s, OCH_3). – MS (70 eV): $m/e = 312$ (100%, M^+), 222 (34%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 166 (20%, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$), 120 (64%, $\text{CHC}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$).



b) Weiteres Eluieren mit 1.5 l Benzol/Essigester (9:1) liefert nicht umgesetztes **22b** zurück. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

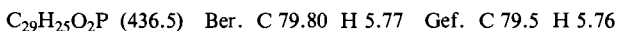
Photolyse von 5 in Gegenwart von α -Methylzimtaldehyd (22c): Die Lösung von 12.7 g (40 mmol) **5** und 14.6 g (100 mmol) frisch destilliertem **22c** in 800 ml wasserfreiem Benzol wird 12 h bestrahlt (95% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an 230 g Kieselgel (Säule 2.4×150 cm) chromatographiert.

a) Eluieren mit 400 ml Benzol liefert 1.0 g (8%) *3-Methyl-1,1,4-triphenyl-1,3-butadien* (**24c**) als Öl, das bei 150°C (Ofentemp.)/0.1 Torr im Kugelrohr destilliert wird und nach längerem Aufbewahren in Ether bei -20°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. $67-68^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.61$ (s, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (91%, M^+), 281 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 206 (69%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 166 (23%, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$).



b) Weiteres Eluieren mit 600 ml Benzol liefert nicht umgesetztes **22c** zurück. IR-Vergleich mit authentischer Probe.

c) Weiteres Eluieren mit 3 l Ether liefert 3.9 g (22%) *4-(α -Methylstyryl)-2,3,3-triphenyl-1,1,2,2-tetrahydrophosphoran-2-on* (**23c**) als blaßgelbes Öl, das beim Verreiben mit Ether langsam kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. $176-177^\circ\text{C}$ (aus viel Ether).



Literatur

- 1) 21. Mitteil.: B. Arnold und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 909.
- 2) M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 753.
- 3) Zusammenfassung: M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1975).
- 4) In diesem Zusammenhang sei auch auf den Nachweis von Methylmetaphosphat (**25**, CH_3O statt C_6H_5) verwiesen: C. H. Clapp und F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6710 (1974). Auch stabile Vertreter dieses Typs wie etwa Amino-bis(imino)phosphorane sind bekannt geworden: E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974), sowie O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).

- 5) M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz und H. Eckes, Chem. Ber. **104**, 2177 (1971).
- 6) Kurzzmitteilung: H. Eckes und M. Regitz, Tetrahedron Lett. **1975**, 447.
- 7) M. Regitz, H. Scherer, W. Illger und H. Eckes, Angew. Chem. **85**, 1115 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1010 (1973).
- 8) M. Regitz, W. Illger und G. Maas, Chem. Ber. **111**, 705 (1978).
- 9) S. auch M. Regitz und H. Eckes, Tetrahedron **36** (1980), im Druck.
- 10) M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969).
- 11) Zu dieser Methode s. N. Takamura, T. Mizoguchi, K. Koga und S. Yamada, Tetrahedron **31**, 227 (1975).
- 12) M. Regitz und W. Bartz, Chem. Ber. **103**, 1477 (1970); s. auch M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 30ff., Thieme, Stuttgart 1977.
- 13) In Anlehnung an: N. Kreutzkamp und G. Cordes, Liebigs Ann. Chem. **623**, 103 (1959).
- 14) H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972).
- 15) G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 2039 (1976).
- 16) Ausnahmen s. J. G. Miller, A. Singerman und L. Friedman, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7109 (1971).
- 17) K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1955).
- 18) M. ul-Haque, J. Chem. Soc. B. **1970**, 934.
- 19) E. Cherbuliez, B. Baehler, F. Hunkeler und J. Rabinowitz, Helv. Chim. Acta **44**, 1812 (1961).
- 20) H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff, Angew. Chem. **91**, 945 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 876 (1979).
- 21) G. O. Schenk in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, S. 210, Springer-Verlag, Berlin 1958.
- 22) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 23) A. Rochleder, Liebigs Ann. Chem. **41**, 89 (1842).
- 24) J. Legler, Dissertation, Univ. Münster 1971; dort wird die Synthese von **21** aus dem Lithiumderivat von **4** durch oxidative Kupplung mit Kupfer(II)-bromid beschrieben.
- 25) H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4249 (1909).