

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN III¹⁾

Zum Mechanismus der durch Arine an Alkylenphosphoranen
 ausgelösten Umlagerung

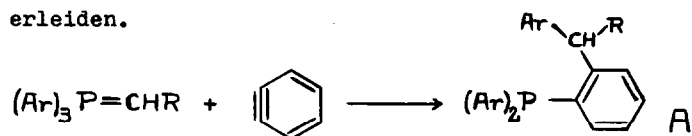
E. Z b i r a l

Organisch Chemisches Institut der Universität

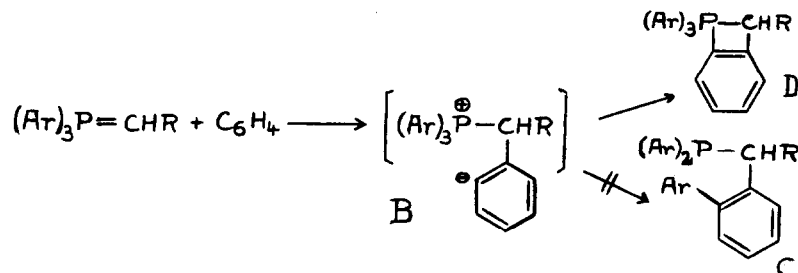
W i e n

(Received 11 November 1964)

In der ersten Arbeit über diesen Gegenstand²⁾ wurde be-
 richtet, daß Alkylenphosphorane mit Dehydroaromaten im all-
 gemeinen eine Umlagerung, wie sie nachstehend formuliert ist,
 erleiden.

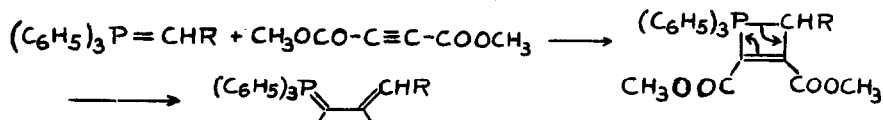


Über die Ergebnisse für R = all und R = OCH₃ wird an anderer
 Stelle berichtet werden. Da nach den vorliegenden Kenntnissen
 über die Reaktion von Arinen mit den verschiedensten Nucleophi-
 len die Addition stufenweise und nicht synchron abläuft³⁾,
 wurde zunächst der nachstehende Reaktionsablauf für die Umset-
 zung von Arinen mit Alkylenphosphoranen formuliert.²⁾

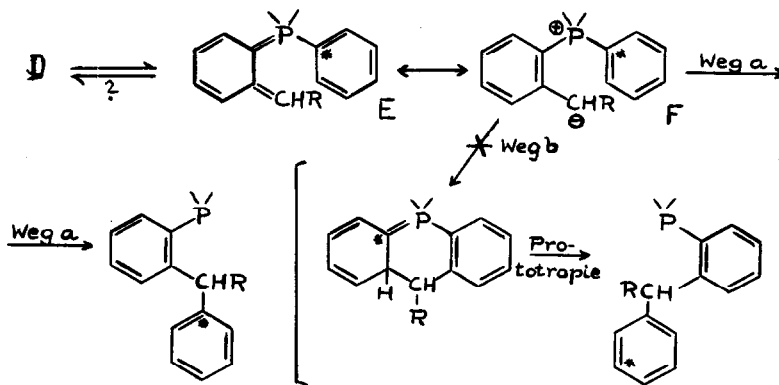


Eine Phenylwanderung unter Bildung des Phosphins C trat jedoch
 nicht ein²⁾, sondern Ringschluß zum Benzo-phospha-cyclobutan-
 derivat D. Diese Zwischenstufe, obwohl nicht isoliert, mußte
 man fordern, da im Endprodukt, wie das Formelbild A zeigt, der

CHR-Rest vom Phosphor abgelöst ist. Zur gleichen Zeit stellten andere Arbeitskreise⁴ bei der Umsetzung von Acetylendicarbonsäureester mit Alkylenphosphoranen ein sehr ähnliches Phänomen fest.

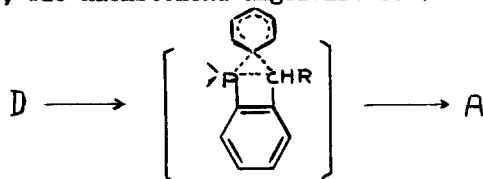


In Summe entspricht dies einer Einschlebung der 2 C-Atome des Acetylendicarbonsäureesters zwischen die >P=C< Bindung. Genau derselbe Sachverhalt liegt aber auch beim Dehydrobenzol mit seiner elektrophilen Dreifachbindung vor. Die drei genannten Arbeitskreise⁴) und ebenso E.Z.²) formulierten unabhängig voneinander das gleiche Zwischenprodukt, ein Phospha-cyclobutenderivat, welches im Wege einer cyclischen Elektronenverschiebung Ringöffnung erleidet. Überträgt man jedoch diese Isomerisierungsreaktion auf D, so erhält man eine neue energiereiche Zwischenstufe E, welche die zweite Phase der Umlagerung, die Ablösung des Phenylrestes vom Phosphor, auslöst. Der polaren Grenzstruktur F dürfte dabei, wie unten zu besprechende Untersuchungen zeigten, das entscheidende Gewicht zukommen. In diesem Zusammenhang wurde bereits die Frage untersucht²), ob das nucleophile C Atom den Phenylrest vom Phosphor durch Angriff auf eine o-Position (Weg b) ablöst

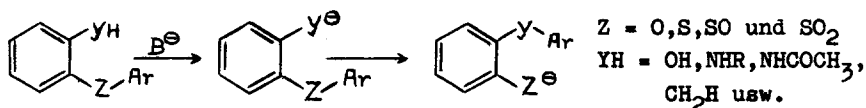


oder ob dieser mit seiner ursprünglichen P-Arylbindung übernommen

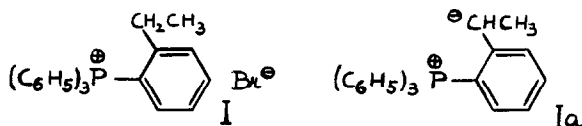
wird (Weg a). Durch Markierung der Arylreste mit p-ständigen Methylgruppen wurde diese Frage in letzterem Sinne entschieden²⁾. Die Tatsache, daß eine Phenylwanderung beim Primärprodukt der Reaktion, B, ausbleibt, veranlaßte uns zunächst zu der unverbindlicheren Formulierung eines "No reaction mechanism" im Sinne Dörings⁵⁾, wie nachstehend angeführt sei.



Allerdings wurde dabei die sicherlich verschieden lange Lebensdauer der Zwischenstufen B und F nicht in Rechnung gestellt. Während B nur für kurze Zeit für eine Phenylwanderung zur Verfügung steht, da ja die Phosphacyclobutanbildung sicherlich als irreversibel betrachtet werden kann, ist F vom Gleichgewicht $D \rightleftharpoons E$ her immer verfügbar. Bei weiteren Literaturstudien stießen wir nun auf eine Umlagerungsreaktion nach E. Truce und S. Smiles⁶⁾, welche frappierende Ähnlichkeit mit der von uns aufgefundenen Reaktion zeigt, wenn man F als Vorstufe der Umlagerung betrachtet.

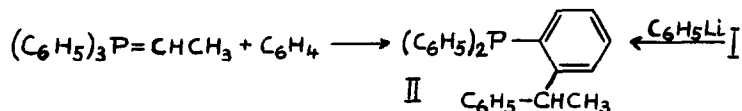


Es war daher auch zu erwarten, daß bei Verbindung I mit Phenyllithium ebenso eine Protonabstraktion am α -C Atom ("vinyloge" Protonabspaltung) eintritt, wobei unmittelbar das Zwitterion Ia entstehen sollte, das der oben formulierten polaren Grenzstruktur F



("Vinyloges" Ylid) entspricht. Das heißt aber, daß bei der durch Dehydrobenzol an Äthyltriphenylphosphoran ausgelösten Umlagerung dasselbe Phosphin entstehen sollte wie bei der Einwirkung von Phe-

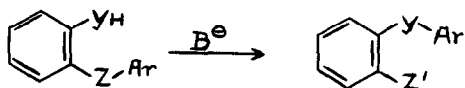
nyllithium auf das Triphenyl-o-phenyläthyl-phosphoniumbromid.



Das war in der Tat der Fall. Es konnte das Phosphin II in Form seines Jodmethylats IIA isoliert werden, welches bei der alkalischen Spaltung ebenso in Diphenyl-methyl-phosphinoxyd und 1,1-Diphenyläthan zerfiel ²⁾. Es konnte nun auch festgestellt werden, daß der Zerfall von Triaryl-o-alkylaryl-phosphoniumsalzen bei der Umsetzung mit Alkali in Triarylphosphinoxyd und Arylalkal eine allgemeine Eigenschaft dieses Verbindungstyps darstellt. Bereits das Triphenyl-o-tolyl-phosphoniumbromid zerfällt bei der Behandlung mit Alkali fast ausschließlich in Toluol und Triphenylphosphinoxyd, während das Triphenyl-p-tolyl-phosphoniumbromid in Diphenyl-p-tolyl-phosphinoxyd und Benzol zerfällt ⁷⁾.

Es liegt hier also ein ausgeprägter o-Effekt vor. Darüber soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Bezeichnenderweise ließ sich in Parallele zur Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit Dehydrobenzol ²⁾ bei der Reaktion von Triphenyl-o-tolylphosphoniumbromid III mit Phenyllithium ebenso kein Umlagerungsprodukt isolieren. Die Darstellung von II und III erfolgte analog dem von L.Horner et al. angegebenen Verfahren ⁷⁾.

Damit glauben wir, wird in überzeugender Weise dargelegt, daß die Zwischenstufe F bei der Umsetzung von Dehydroaromaten mit Alkylphosphoranen eine entscheidende Rolle spielt. Man kann hiemit die Phenylwanderung vom Phosphoniumbetain F aus als eine neue Variante zur Umlagerung E.Truce und S.Smiles anführen, wobei für Z $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ einzusetzen ist und Z' den ungeladenen Rest $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ darstellt.



Daraus ergibt sich weiter, daß in künftige Untersuchungen auch

all jene Variationen einbezogen werden, die den Rest YH betreffen, wie z.B. für $YH = COCHR_1R_2$ oder $CONHR_1$, OH, SH, NHR, CHROH, CHR_1NHR_2 usw. Ebenso ist die Variation auch auf Z selbst bezüglich der Arylliganden zu übertragen.

Die Umlagerungsreaktion von S.Smiles wird in einem Übersichtsreferat von J.F.Bunnett als intramolekulare nucleophile Substitutionsreaktion bezeichnet ⁶⁾. Dieser Terminologie wollen wir uns ebenso anschließen.

Zusammenfassend läßt sich die durch Dehydroaromaten an Alkylenphosphoranen ausgelöste Umlagerung in zwei entscheidende Schritte zerlegen:

- 1) Bildung eines Benzophosphacyclobutans, aus welchem heraus durch cyclische Elektronenverschiebung Ablösung des CHR-Restes vom Phosphor erfolgt. (vgl. oben Zwischenstufe E)
- 2) Von E aus läßt sich über die polare Grenzstruktur F eine der Umlagerungsreaktion nach E.Truce und S.Smiles analoge intramolekulare nucleophile Substitutionsreaktion formulieren, die zur Ablösung eines Arylrestes vom Phosphor durch ^aCHR führt.

L i t e r a t u r

- 1) Erste Mitt. E.Zbiral, Tetrahedron Letters 1649, (1964)
Zweite Mitt. E.Zbiral, Mh.Chem. 95, (Dez. 1964), S.xx
- 2) vgl. zweite Mitt. und Referat, gehalten am 20.5.1964 am IUPAC-Symposium über Organo-Phosphorus Compounds, Heidelberg
- 3) R.Huisgen und J.Sauer, Ang.Chem. 72, 91, (1961)
M.E.Kuehne, J. Am. chem. Soc. 84, 837, (1962)
- 4) J.B.Hendrickson, R.Rees und J.F.Templeton, J. Am. chem. Soc. 86, 107, (1964), weiters: G.W.Brown, R.C.Cookson und J.D.R.Stevens Tetrahedron Letters 1263, (1964) und: H.J.Bestmann und O.Rothe, Ang.Chem. 76, 569, (1964)
- 5) vgl. dazu "Molecular Rearrangements" 1, p.656, edited by Paul de Mayo, Interscience Publishers, New-York, London 1963
- 6) J.F.Bunnett und R.E.Zahler, Chem.Rev. 49, 362, (1951)
J.F.Bunnett, Quart.Rev. (London) 12, 12, (1958)
W.E.Truce und W.J.Ray, J. Am. chem. Soc. 81, 484, (1959)
- 7) L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel und G.Hassel, Chem.Ber. 91, 56, (1958)