

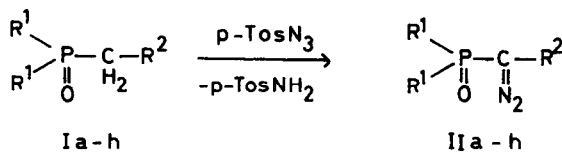
α -DIAZO-PHOSPHINOXIDE UND -PHOSPHONESTER
- SYNTHESE UND EINIGE EIGENSCHAFTEN (1)

M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener

Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Received in Germany 30 March 1968; received in UK for publication 10 April 1968)

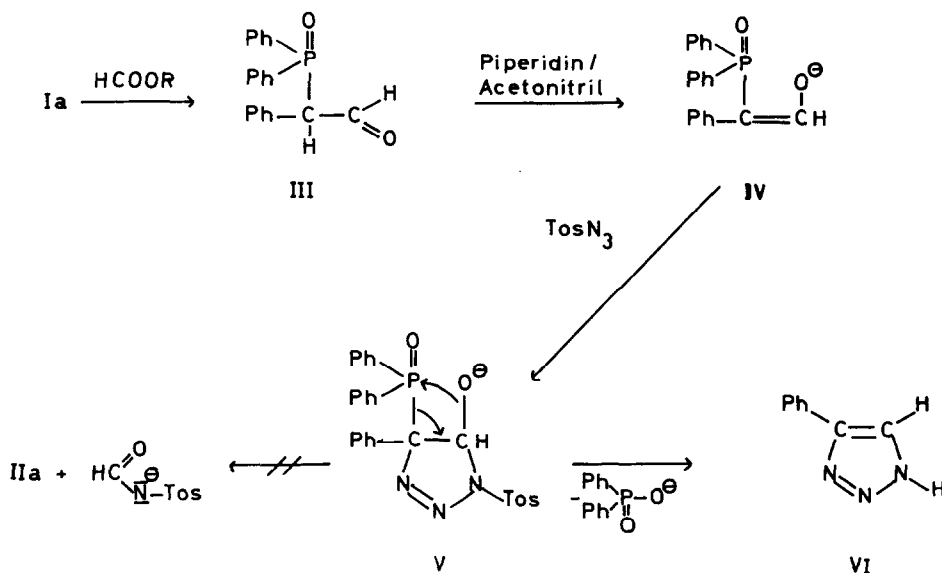
α -Diazo-phosphinoxide und -phosphonester haben bisher nur vereinzeltes Interesse gefunden (2, 3, 4), obwohl ihnen im Hinblick auf die Synthese PO-substituierter Carbene Bedeutung zukommen sollte. Wir haben ein repräsentatives Spektrum von Verbindungen dieser Stoffklasse (II a-h, s. Tab. 1) durch Diazogruppen-Übertragung (5) mit Tosylazid auf die entsprechenden Methylenverbindungen (I a-h) synthetisiert (6). Die reaktiven Carbanionen von I wurden - sieht man von I b ab - mit metallorganischen Basen in aprotischen Lösungsmitteln erzeugt.



Das für α -Diazo-carbonyl-Verbindungen bewährte Prinzip der entformylierenden Diazogruppen-Übertragung (5) versagte bei der Synthese von II a. Die Formylverbindung III, die man aus II a und Ameisensäureäthylester erhält, wird mit Tosylazid in Acetonitril/Piperidin umgesetzt. Nimmt man als

Tabelle 1. α -Diazo-phosphinoxide und -phosphonester (II a-h)

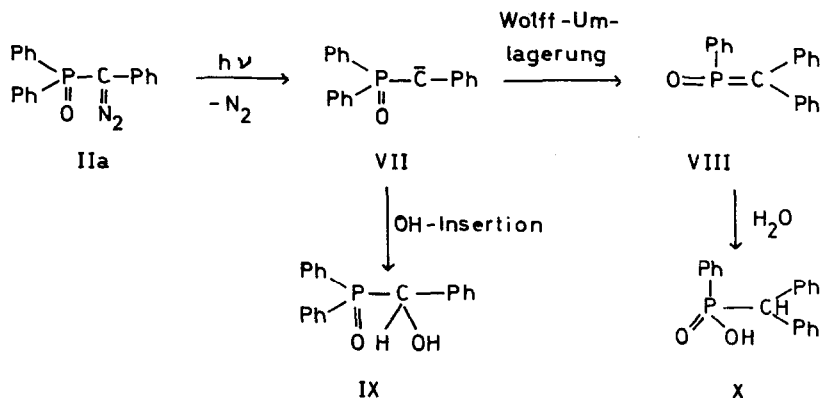
| | R ¹ | R ² | Reaktionsmedium | Ausbeute [%] | Diazobande (KBr bzs. Film) [cm ⁻¹] |
|------|--------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------|--|
| IIa | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | Phenyllithium, Äther/Monoglym (1:1) | 30 Schmp. 156° Z. | 2070 |
| IIb | C ₆ H ₅ | COC ₆ H ₅ | Piperidin, Methylenchlorid | 83 Schmp. 155° Z. | 2092 |
| IIc | C ₆ H ₅ | COCH ₃ | Kalium-tert. butylat, Benzol | 45 Schmp. 83-85° | 2101 |
| II d | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | Phenyllithium/Äther | 25 Sdp. 0.4 110-5° | 2079 |
| IIe | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₄ -CN(p) | Kalium-tert. butylat, Benzol | 60 Öl [+] | 2088 |
| II f | OC ₂ H ₅ | C ₆ H ₄ -NO ₂ (p) | Kalium-tert. butylat, Benzol | 25 Öl [+] | 2088 |
| II g | OC ₂ H ₅ | COC ₆ H ₅ | Phenyllithium, Äther | 25 Öl [+] | 2114 |
| II h | OC ₂ H ₅ | PO(OC ₂ H ₅) ₂ | Kalium-tert. butylat, Benzol | 35 Sdp. 0.3 131-3°[+] | 2114 |



[+] Durch präp. Schichtchromatographie (IIe, f) bzw. Säulenchromatographie (IIg, h) gereinigt.

Zwischenstufe das Cycloaddukt V des Letzteren an die Enolat-Doppelbindung des reaktiven Anions IV an, so umgeht dieses den erwarteten Zerfall in II a und das Anion des Tosylformamids durch eine intramolekulare PO-aktivierte Olefinierung nach Horner, bei der 5(bzw. 4)-Phenyl-1.2.3-triazol (VI) und Diphenylphosphinsäure entstehen. Ob die solvolytische Abspaltung des Tosylrestes auf der Stufe V oder VI erfolgt, sei dahingestellt.

Die Frage, ob α -Diazo-phosphinoxide der Wolff-Umlagerung zugänglich sind, wurde am Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (IIa) untersucht. Primärprodukt der Photolyse (Philips HPK 125 W, Duran-50-Filter, Dioxan/Wasser 2:1) sollte das Carben VII sein, der erste Vertreter phosphinylierter Carbene. Dieses schiebt sich überwiegend in die OH-Bindung des Wassers zum α -Hydroxyphosphinoxid IX (Schmp. 174° , Lit.(2) 176° ; OH 3185 cm^{-1}) ein.

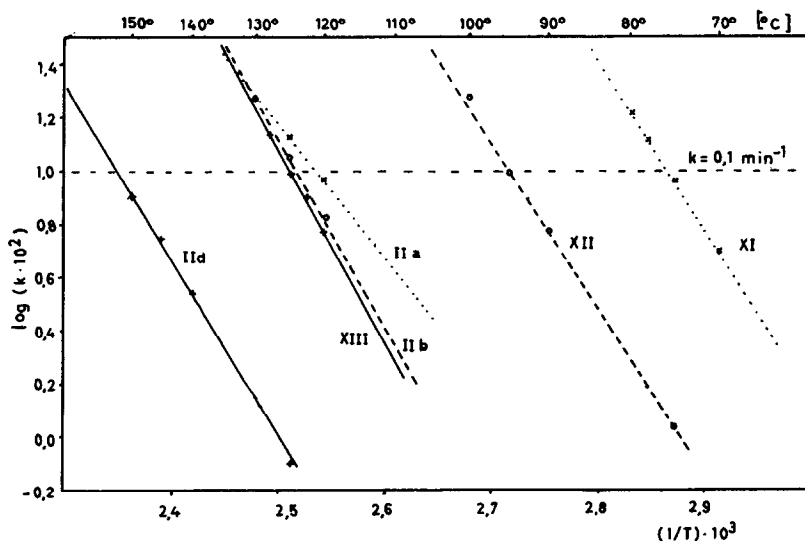


Daneben entsteht in geringer Ausbeute die isomere Diphenylmethyl-phenylphosphinsäure (X) vom Schmp. 248° . Die Strukturzuordnung erfolgt auf Grund der Elementaranalyse, der sauren Eigenschaften und des IR-Spektrums (KBr; CH tert. = 2924 cm^{-1} ; P-OH 2632 und 2151 cm^{-1}). Ob das PO-analoge Keten VIII Zwischenstufe der Bildung von X ist, wird zur Zeit untersucht.

Bemerkenswert ist die thermische Stabilität der Diazo-phosphinoxide und -phosphonester gegenüber den entsprechenden Diazo-carbonyl-Verbindungen. Um zu einem direkten Vergleich zu gelangen, haben wir von 3 Modellsubstanzen (IIa, b und d) und ihren CO-Analogen (Phenyl-benzoyl-diazomethan XI, Dibenzoyl-diazomethan XII und Phenyl-diazoessigsäure-diäthylester XIII) die Geschwindigkeitskonstanten k der Zersetzung in Mesitylen bei verschiedenen

Temperaturen bestimmt. Extrapolation der Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ auf eine einheitliche Zersetzungsgeschwindigkeit (s. Abb. 1) zeigt, dass man bei PO-substituierten Diazoverbindungen wesentlich höhere Temperaturen als bei den CO-Analogen anwenden muss, um die gleiche Zersetzungskonstante (hier $K = 0.1 \text{ min}^{-1}$; Halbwertszeit = 7 min.) zu erreichen. Sie betragen, wie sich aus Abb. 1 ergibt, für IIa 121° (XI 76°), für IIb 124° (XII 95°) und für IId 152° (XIII 125°).

Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Zersetzungskonstanten in Mesitylen



Literatur

- (1) XXII. Mitteilung über Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden.
- (2) L.Horner, H.Hoffmann, H.Ertel und G.Klahre, Tetrahedron Letters 1961, 9.
- (3) N.Kreutzkamp, E.Schmidt-Samoa und A.Herberg, Angew.Chem. 77, 1138 (1965).
- (4) D.Seyferth, P.Hilbert und R.S.Marmor, J.Am.chem.Soc. 89, 4811 (1967).
- (5) M.Regitz, Angew.Chem. 79, 786 (1967); Angew.Chem.internat.Edit. 6, 733 (1967).
- (6) Die Synthese von IIa, b und f nach der gleichen Methode wurde kürzlich mitgeteilt: G.Petzold und H.G.Henning, Naturwissenschaften 54, 469 (1967).