

REAKTION VON ISOPREN MIT 2-ORGANO-1,3,2-BENZODIOXAPHOSPHOLEN

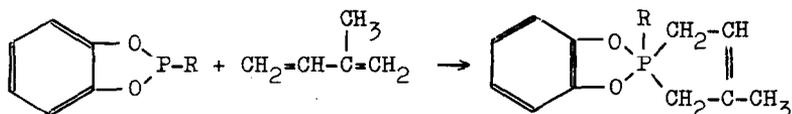
M. Wieber und W.R. Hoos

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 25th September 1969; received in UK for publication 16th October 1969)

Zahlreiche dreibindige Phosphorverbindungen wurden bereits als Dienophile mit 1,3-Dienen umgesetzt und man erhielt dabei unter 1,4-Cycloaddition 3-Phospholene^{1,2)}.

Im Rahmen unserer Arbeiten über 2-Organo-1,3,2-benzodiheterophosphole³⁾ haben wir 2-Methyl- und 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol⁴⁾ mit 1,4-Diphenylbutadien und Isopren zur Reaktion gebracht. Im ersten Fall trat keine Umsetzung ein, während man im zweiten Fall nach der Gleichung



das Addukt in guter Ausbeute erhält. Dabei wurden das Phospholan und Isopren in Äther in äquivalenten Mengen gelöst und bis zur Ausscheidung farbloser Kristalle ca. 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schneller (3 Tage) verläuft die Reaktion, wenn man das Phospholan mit etwas überschüssigem Isopren bei Zimmertemperatur stehen läßt.

Die Verbindungen, die durch saure Hydrolyse unter Abspaltung von Brenzcatechin in die entsprechenden Phosphinoxide übergeführt werden können, besitzen folgende Eigenschaften:

	Ausb. %	Sdp. °C/0.03	Fp °C
R = C ₆ H ₅	87		127
R = CH ₃	89	82	67

¹H-NMR-Spektr. in CDCl₃, TMS int., δ in ppm

	δ Ø-H	δ C-H	J C-H	δ CH ₂	δ C-CH ₃	δ P-CH ₃	J P-CH ₃
R = C ₆ H ₅	6,5-7,9	5,5	37 Hz	2,75	1,65		
R = CH ₃	6,75	5,5	35 Hz	2,8	1,5	1,6	11,8 Hz

-
- 1) vgl. L.D. Quin, "Trivalent Phosphorous Compounds as Dienophils" Monograph. Organic Chemistry Vol. 8, 1,4 Cycloaddition Reactions; Acad. Press New-York 1967
 - 2) H. Weitkamp u. F. Korte, Z.Analyt.Chem. 204, 245 (1964)
 - 3) M. Wieber u. J. Otto, Chem. Ber. 100, 974 (1967)
 - 4) M. Wieber u. W.R. Hoos, Tetrahedron Letters 51, 5333 (1968)