

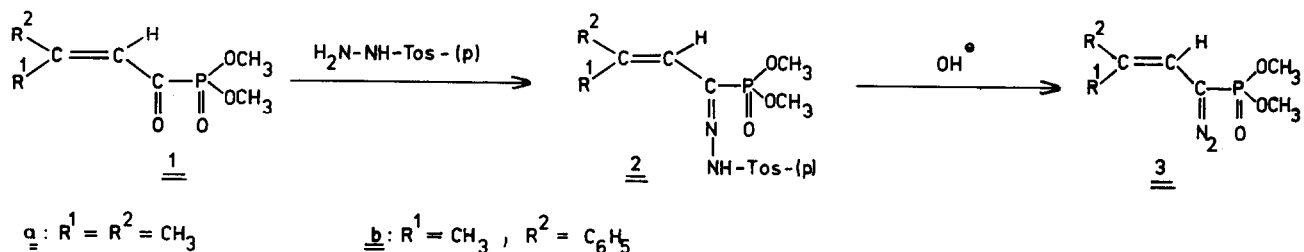
INTRAMOLEKULARE REAKTIONEN VON VINYL- UND ALLYL-
PHOSPHORYL-CARBENEN (1)

A. Hartmann, W. Welter und M. Regitz

Fachbereich Chemie der Universität, 675 Kaiserslautern
(Deutschland), Pfaffenbergstrasse, AVZ Bau 14

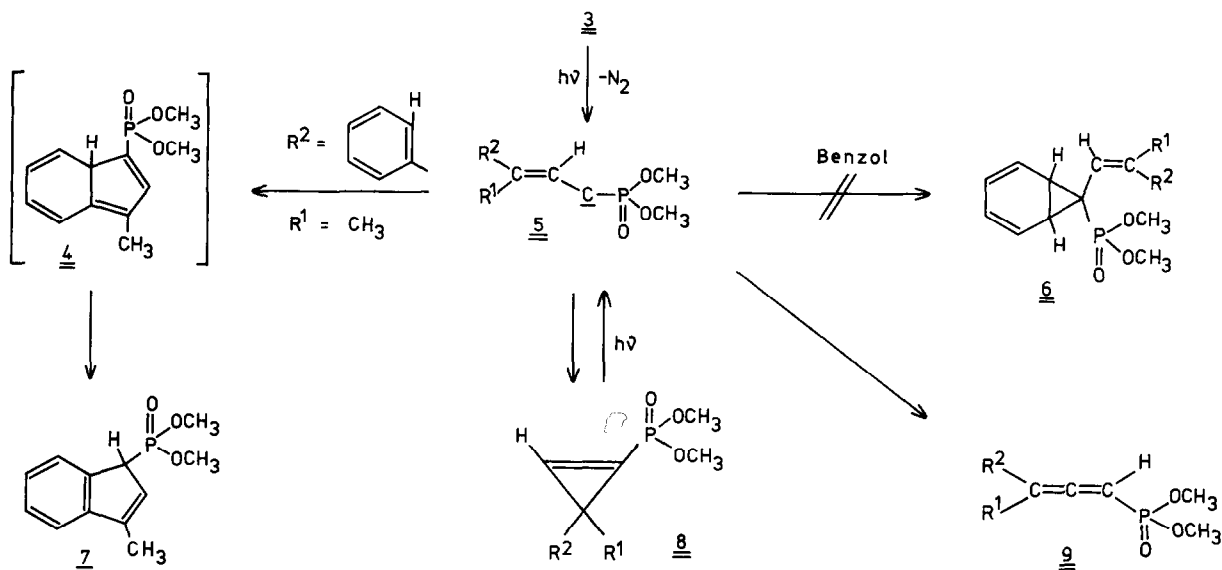
(Received in Germany 22 March 1974; received in UK for publication 8 April 1974)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Reaktivität der bisher unbekannt
Vinyl- und Allyl-phosphoryl-carbene (1 und 13); sie werden auf dem als sicher
geltenden Weg der photochemischen Zersetzung entsprechender Diazoverbindungen
erhalten.



In Anlehnung an das bereits bekannte 3a (2) wurde Dimethyl (1-diazo-3-phenyl-
but-2-en)-phosphonat (3b) synthetisiert aus dem δ -Oxo-phosphonat 1 durch Bam-
ford-Stevens-Reaktion [δ 1, $\nu_{\text{C}=\text{N}_2}$ (Film) = 2084 cm⁻¹].

Die durch Photolyse beider Diazoverbindungen in Benzol erzeugten Carbene 5a und 5b (Philips HPK 125 W, Duran-50-Filter) umgehen völlig die Norcaradienbildung (6) (3) zugunsten intramolekularer Reaktionen: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel Woelm, 0.05 - 0.2 mm, mit Äthylacetat findet man die Phosphorylcyclopropene 8a und 8b [33 bzw. 45%; flüssig; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Film) = 1700 bzw. 1707 cm^{-1} ; $\delta_{\text{CH-olef.}}$ = 8.38 bzw. 8.16 ppm ($^3J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz), $\delta_{\text{CH}_3\text{-Cyclopropen}}$ = 1.30 bzw. 1.71 ppm ($^4J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz) CDCl_3] sowie die durch bisher unbekanntes Carben-Umlagerung entstandenen Phosphoryllallene 9a und 9b [4 bzw. 7%; flüssig; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Film) = 1966 bzw. 1947 cm^{-1} ; $\delta_{=\text{CH-Allen}}$ = 5.10 bzw. 5.60 ppm ($^2J_{\text{H,P}} = 0$ bzw. 3.5 Hz), $\delta_{\text{CH}_3\text{-Allen}}$ = 1.78 bzw. 2.15 ppm ($^5J_{\text{H,P}} = 7.0$ bzw. 8.0 Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 3.0$ bzw. 3.5 Hz)] (4).



5, 6, 8 und 9 a: R¹ = R² = CH₃ b: R¹ = CH₃, R² = C₆H₅

Die Struktur des Phosphoryllallens 9b wurde zusätzlich durch unabhängige Synthese aus Chlor-dimethoxy-phosphin und 2-Phenyl-but-3-in-2-ol bestätigt (5). Für den Fall R² = C₆H₅ wird neben 8 und 9 das Phosphorylinden 7 erhalten [5%; Schmp. 59° (aus Äther); $\delta_{\text{CH-Phosphoryl}}$ = 4.06 ppm, $^2J_{\text{H,P}} = 32.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H-olef.}} \approx 3$ Hz; $\delta_{\text{CH-olef.}}$ = 6.20 ppm, $^3J_{\text{H,P}} \approx 3$ Hz]. Zwischenstufe seiner Bildung sollte 4 sein, das durch intramolekulare Insertion des Carbenkohlenstoffs von 5 in die

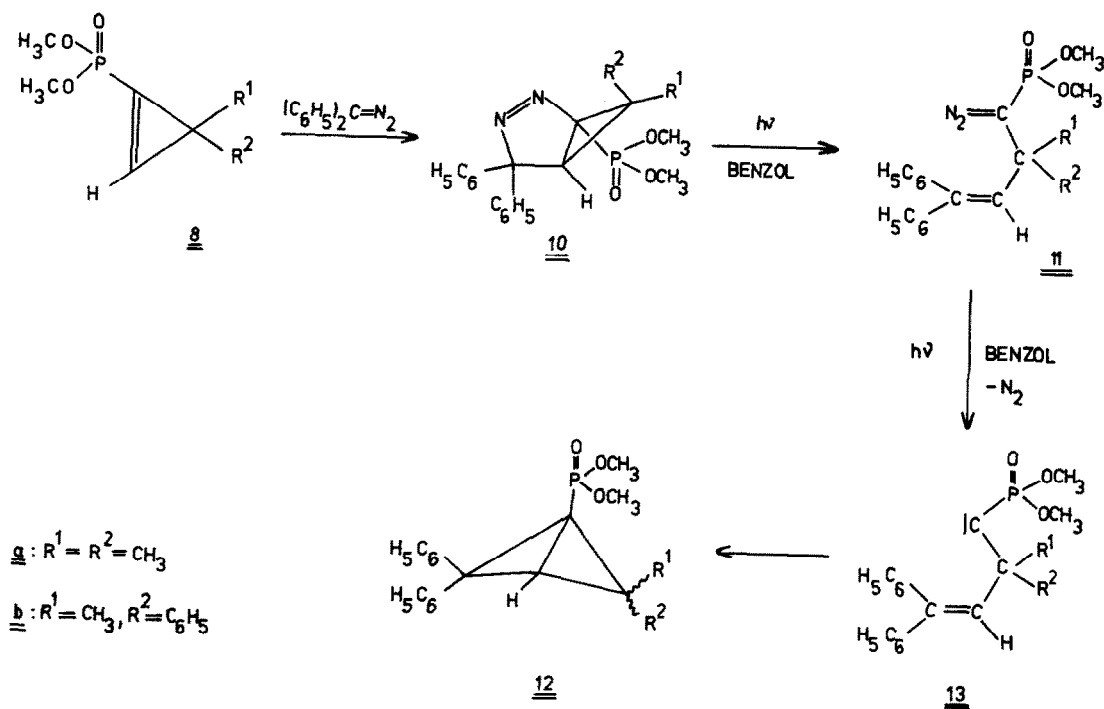
ortho-CH-Bindung des Phenylrestes zustande kommt. Die anschließende sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebung ($\underline{4} \rightarrow \underline{7}$) ist thermisch erlaubt. Die Phosphoryl-cyclopropene $\underline{8}$ gehen beim Bestrahlen ebenfalls in $\underline{7}$ und $\underline{9}$ über. Die einfachste Erklärung hierfür ist die Ringöffnung von $\underline{8}$ zu $\underline{5}$ (6), der dann die erwähnten Reaktionen folgen.

Die Phosphorylcyclopropene $\underline{8}$ sind ausserordentlich cycloadditionsbereit: Mit Diazo-diphenylmethan in Äther z. B. bilden sie die Diazabicyclo [3.1.0] hexene $\underline{10a}$ und \underline{b} (81 bzw. 39%; Schmp. 118 bzw. 167°). $\underline{10a}$ zeigt im NMR-Spektrum (CDCl₃) zwei Methylsignale bei $\delta = 1.60$ und 0.40 ppm; letzteres sollte endoständigem Methyl zukommen (Anisotropieeffekt durch 4-endo-Phenyl). Im Einklang hiermit in die chemische Verschiebung des 6-endo-Methyls sehr stark von 4-ständigen Substituenten abhängig, während diese die 6-exo-Methylgruppen kaum beeinflussen (7). Da das CH₃-Signal von $\underline{10b}$ bei $\delta = 1.77$ ppm (${}^4J_{H,P} \cong 1$ Hz) erscheint, ist diesem exo-Stellung zuzuordnen.

Die Bestrahlung von $\underline{10a}$ und \underline{b} (analog $\underline{3}$) in Benzol liefert die Allyl-phosphoryl-carbene $\underline{13a}$ und \underline{b} . Zwischenstufen sind mit Sicherheit die durch electrocyclische Ringöffnung aus den Pyrazoleninen entstehenden Diazoverbindungen $\underline{11a}$ und \underline{b} , die sich nach Unterbrechnung der Reaktion IR-spektrskopisch nachweisen lassen [$\nu_{C=N_2}$ (Film) = 2075 bzw. 2087 cm⁻¹].

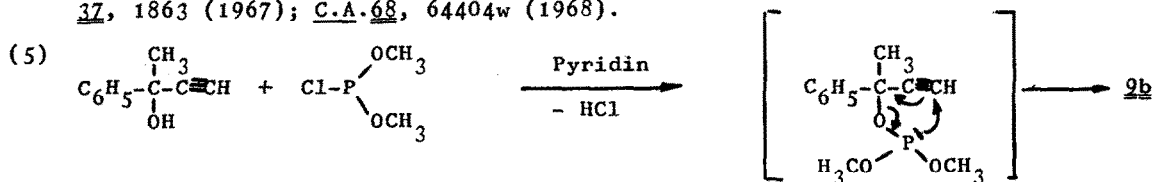
Ebenso wie die Phosphoryl-vinyl-carbene umgehen auch die Allyl-phosphoryl-carbene $\underline{13a}$ und \underline{b} völlig die Norcaradienbildung mit Benzol zugunsten einer intramolekularen Cyclopropanierung: Es entstehen die 1-Phosphoryl-bicyclo [1.1.0] butane $\underline{12a}$ und \underline{b} [19 bzw. 38%; Schmp. 76 bzw. 174°; Molmasse 342 bzw. 404 (massenspektr.)]. Mögliche isomere 1.3-Butadienstrukturen scheiden von vorneherein aus, da den Produkten ein olefin. Proton im NMR-Spektrum (CDCl₃) fehlt. Die Bicyclen zeigen die erwartete grosse cis-Kopplung der brückenständigen Substituenten (3): ${}^3J_{H,P} = 24$ bzw. 23.5 Hz (δ CH = 3.30 bzw. 3.65 ppm).

Alle Produkte ergeben passende Elementaranalysen.



Literatur

- (1) 7. Mitteilung über Carbene; 6. Mitteilung: M.Regitz, H.Scherer, W.Illger und H.Eckes, Angew.Chem. **85**, 1115 (1973); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **12**, 1010 (1973).
- (2) R.S.Marmor und D.Seyferth, J.Org.Chem. **36**, 128 (1971).
- (3) H.Scherer, A.Hartmann, M.Regitz, B.D.Tunggal und H.Günther, Chem.Ber. **105**, 3357 (1972).
- (4) Vgl. auch B.J.Ionin, V.B.Lebedev und A.A.Petrov, Z.Obshch.Khim. **37**, 1174 (1967); C.A. **67**, 121291n (1967). B.J.Ionin, V.M.Ignat'ev und V.B.Lebedev, Z.Obshch.Khim. **37**, 1863 (1967); C.A. **68**, 64404w (1968).



In Anlehnung an: A.P.Boiselle und N.A.Meinhardt, J.Org.Chem. **27**, 1828 (1962).

- (6) Vgl. L.Schrader und W.Hartmann, Tetrahedron Letters, **1973**, 3995.
- (7) W. Welter, geplante Dissertation Universität Kaiserslautern, 1974.