

DIE PHOTOFRAGMENTIERUNG EINES PHOSPHOR-YLIDS

Heinz Dürr und Dieter Barth

Fachbereich 14.1 (Organische Chemie) der Universität des Saarlandes,
D-66 Saarbrücken, Deutschland

Manfred Schlosser

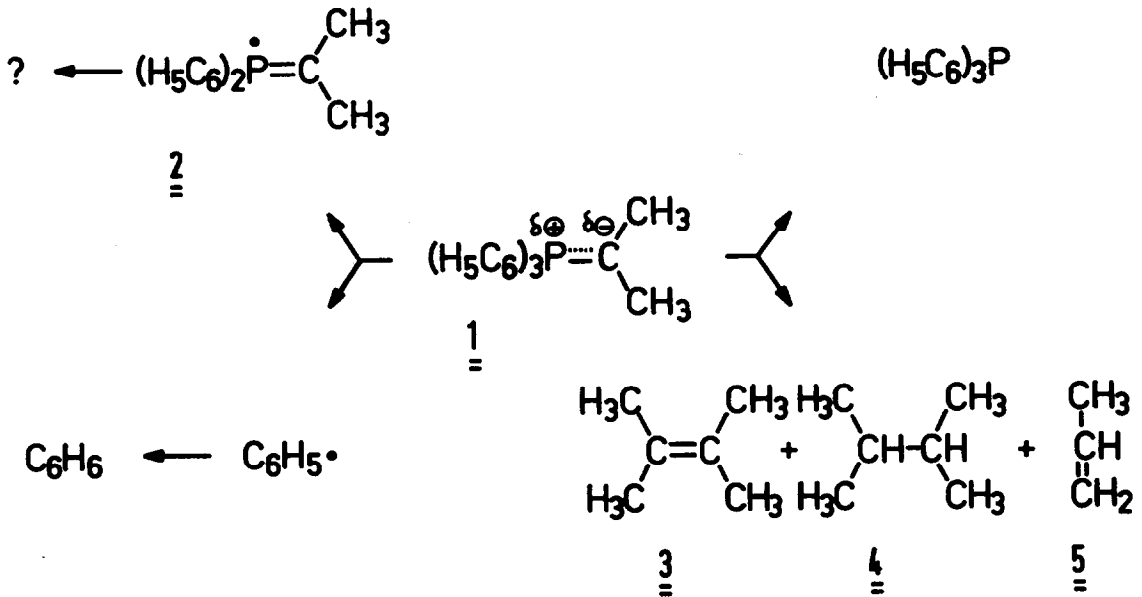
Institut de Chimie Organique de l'Université Lausanne,
CH-1005 Lausanne, Schweiz

(Received in Germany 27 June 1974; received in UK for publication 12 July 1974)

Belichtung vermag Phosphor-ylide zu spalten. Diese Erkenntnis stützt sich freilich nur auf ganz vereinzelte Untersuchungen ¹⁻²⁾, die zudem kaum als repräsentativ gelten dürfen, weil die verwendeten Ylide durch elektronenanziehende Substituenten in der Seitenkette kräftig stabilisiert waren. Das Triphenylphosphonio-isopropylid ³⁾ (Isopropyliden-triphenylphosphoran, 1) erschien uns besser geeignet, um typische Photolysewege der Ylide sowie mögliche präparative Nutzenwendungen zu erkunden.

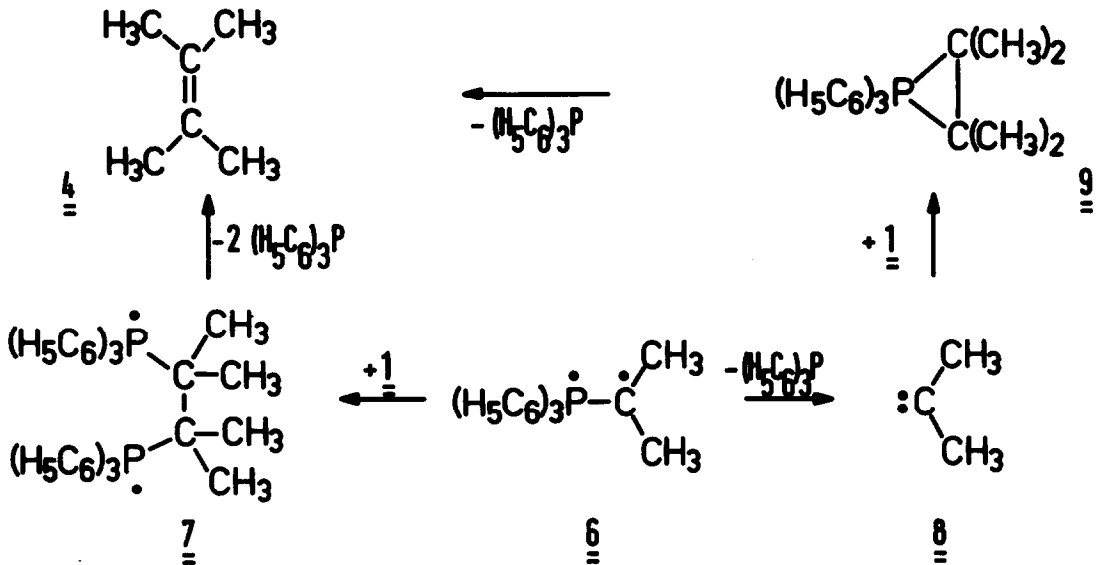
Wie schon am Beispiel des Triphenylphosphonio-diphenylmethyids ²⁾ erkannt, richtet sich der Photolyseverlauf nach der benutzten Strahlungsfrequenz (s. Tabelle). Kurzwelliges Licht ($\lambda < 300$ nm) bewirkt einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in

einem der aromatischen Liganden. Es kommt anschließend zur Abtrennung eines Phenyl-Radikals, das als Benzol gefunden wird. Das postulierte Gegenfragment, Isopropylidendiphenylphosphoranyl (2), entzieht sich dem Nachweis durch unkontrollierte Folgereaktionen (Harzbildung).

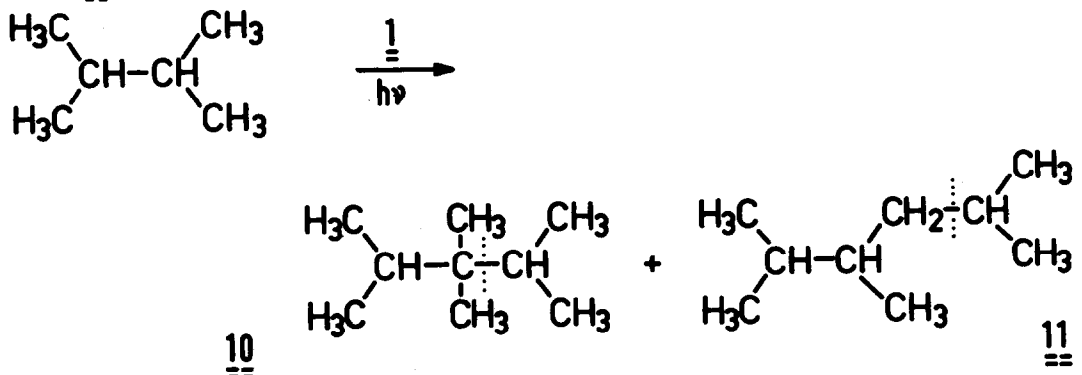


Strahlt man dagegen im Bereich der für Ylide charakteristischen langwelligen Absorptionsbande um 400 nm ein, entsteht nur noch wenig Benzol. Hauptprodukte sind jetzt Triphenylphosphin und 2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethyläthylen, 3). Daneben lassen sich geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe nachweisen, vor allem 2,3-Dimethyl-butan (4) und Propen (5).

Die langwellige Anregung entkoppelt, daran besteht kaum ein Zweifel, das für die Ylid-Bindung verantwortliche Elektronenpaar ⁴⁾ und verwandelt das Ylid 1 in eine Spezies, die wohl am besten als P,C-Diradikal 6 formuliert werden kann. Ganz offen ist jedoch noch, ob sich diese angeregte Zwischenstufe direkt mit einem anderen Ylid vereinigt und über ein labiles Dimer-Diradikal 7 das 2,3-Dimethyl-2-buten liefert oder ob der entscheidende Folgeschritt in einem Zerfall von 6 in Triphenylphosphin und Dimethylcarben (8) besteht. Das Carben 8 könnte sich durch Angriff auf unverbrauchtes Ylid (via Phosphiran 9 oder isomeres Zwitterion $\overset{\ominus}{\text{P}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{C})$) zum Olefin 4 vervollständigen.



Für die zweite Vermutung spricht das Auftreten des Propens (4, 1.6 - 4.0%), das bekanntlich ⁵⁾ aus dem Dimethylcarben durch Wasserstoff-Verschiebung hervorgeht. Dagegen spricht, daß 1,1,2,2-Tetramethyl-cyclopropan nicht einmal in Spuren nachzuweisen ist, wenn man in Isobuten als Lösungsmittel photolysiert (s. Tabelle). Andererseits entstanden in 2,3-Dimethyl-butan Produkte, die - wenigstens formal - durch Einschlebung des Carbens 8 in CH-Bindungen des jeweiligen Lösungsmittels zustandekommen, nämlich 2,3,4-Tetramethylpentan (10, <0.4%) und 2,3,5-Trimethylhexan (11, <0.1%).



Ihr statistisch bereinigtes Mengenverhältnis und damit der Quotient $\text{tert}_{\text{CH}}/\text{prim}_{\text{CH}}$ -Angriff betragen 25-30. Eine derart hohe Positionselektivität ist untypisch für gewöhnliche Carbene ⁶⁾. Eher verträgt sie sich mit der Annahme, das Isopropyliden 8 werde im Triplett-Zustand freigesetzt ⁷⁾. Wir werden prüfen, ob photoangeregte Phosphor-ylide zu rascher Spinumkehr (*intersystem crossing*) neigen ⁸⁾.

Tabelle: Bei den Photolyseversuchen mit Triphenylphosphonio-isopropylid (1) entstandene Kohlenwasserstoffe^{a)}

λ [nm]	Solvens	Benzol	2,3-Dimethyl- -2-buten (<u>3</u>)	Propen (<u>5</u>)	sonstige
270-290	Cyclohexan	59%	39%	1.8%	<u>4</u> ^{c)}
270-290 ^{b)}	Cyclohexan	58%	40%	2.4%	<u>4</u> ^{c)}
270-290	2,3-Dimethyl-butan	39%	59%	1.6%	<u>10</u> + <u>11</u> (<0.5%)
>290	Isobuten	24%	74%	2.8%	<u>4</u> ^{c,d)}
>350	Cyclohexan	23%	74%	3.2%	<u>4</u> ^{c)}
>350	2,3-Dimethylbutan	17%	79%	2.8%	Cumol (<0.05%) + <u>10</u> + <u>11</u> (<0.2)

a) Identifizierung stets gaschromatographisch (zwei verschiedene Säulen) anhand authentischer Vergleichssubstanzen.

b) Mit Triphenylen sensibilisiert.

c) Spuren Mengen (<0.02%).

d) Daneben geringe Mengen (0.1%) 2,5-Dimethyl-hexa-1,5-dien.

Literaturstellen:

1) H.Tschesche, Chem. Ber. 98, 3318, (1965).

2) Y.Nagao, K.Shima und H.Sakurai, Tetrahedron Lett. 1970, 2221; Bull.Chem.Soc.Japan 43, 1885 (1970).

3) Durch Tieftemperaturkristallisation aus Tetrahydrofuran/Äther-Mischung gereinigt (in Zusammenarbeit mit K.F.Christmann und Le Van Chau).

4) Es handelt sich um die Anregung eines Elektrons aus einem n/ π -Hybridorbital in ein π^* -, d- oder d*-Orbital. Es erscheint uns müßig, den Übergang genauer kennzeichnen zu wollen. Unter etwas anderem Aspekt könnte man ihn auch als "intramolekularen Ladungsabbau" beschreiben.

5) H.M.Frey und I.D.R.Stevens, J.Chem.Soc. 1963, 3514.

6) Übersicht: W.Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carben-Analoge, Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 47-49.

7) Vgl. D.F.Ring und B.S.Rabinovitch, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4285 (1966).

8) Hinweis auf Triplett-Multiplizität: selbst bei kurzweiliger Bestrahlung (270-290nm) hat die Zugabe eines Sensibilisators (Triphenylen) keinerlei Auswirkung auf den Photolyseverlauf (s.Tabelle).