

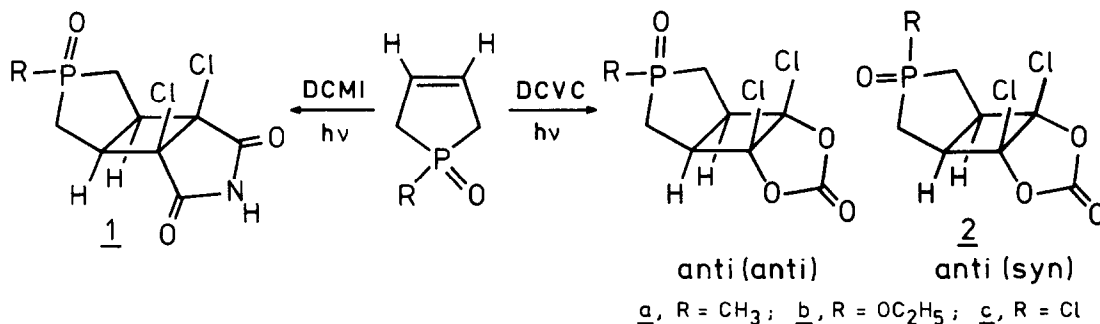
PHOTOCHEMISCHE CYCLOADDITION VON DICHLORVINYLENCARBONAT
AN Δ^3 -PHOSPHOLENE

Von G. Märkl, G. Dannhardt u. J. Siller
Institut für Chemie der Universität Regensburg

Abstracts: By the title-reaction tricyclic cyclobutanederivatives are formed, which rearrange in acidic solution to 3-phospha[3.1.0]-bicyclohexanes.

Die photochemische Cycloaddition von Dichlormaleinimid (DCMI) an 1-Phenyl-phospholen-3 zu den tricyclischen Addukten 1 war Ausgangspunkt der ersten Synthese eines Phosphepin-ringsystems, dem 1-Phenyl-1-oxo-phosphepin [1].

Wir berichten hier über die photochemische Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) [2] an Δ^3 -Phospholene zu den Addukten 2 und deren Chemie.



1-Methyl-1-oxo-phospholen-3 [3] reagiert mit DCVC in 0.1 m trockener Acetonlösung bei 60-90 stdg. Belichtung (Mitteldruckbrenner Philips HPK 125) in Gegenwart von Acetophenon als Sensibilisator unter Bildung des Photoaddukts 2a, R = CH₃, das in 22-30 proz. Ausb. aus der belichteten Lösung ausfällt [4]. Das Addukt 2a erweist sich als stereochemisch einheitlich (Schmp. 189-191 °C nach der Umkristallisation aus Dimethylformamid), die photochemische Addition erfolgt mit hoher Selektivität, in der belichteten Lösung läßt sich kein weiteres Stereoisomeres nachweisen.

Von den aus Ringspannungsgründen im Phospholen nur möglichen cis-Addukten syn-2 und anti-2 sprechen die spektroskopischen Eigenschaften von 2 für die anti-Struktur. Im anti-Isomeren 2 können durch Anordnung der Substituenten am Phosphor nochmals zwei stereoisomere Formen auftreten. Ob in den isolierten Produkten 2 der Substituent R (syn)- oder (anti)-ständig

zum Cyclobutanring vorliegt, wurde nicht untersucht.

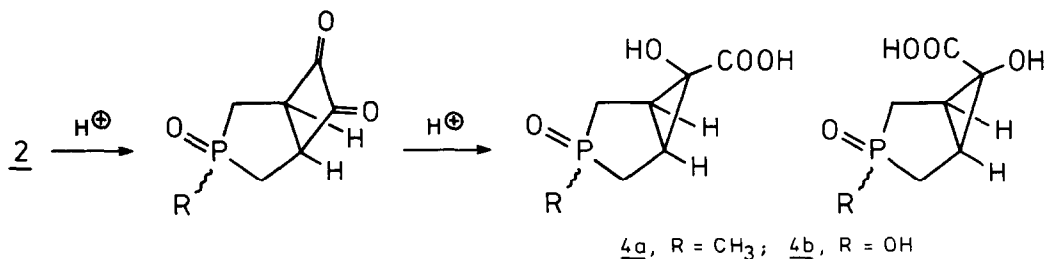
Die photochemische Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Δ^3 -Phospholene gelingt auch mit 1-Ethoxy-1-oxo-phospholen-3 [5] und mit 1-Chlor-1-oxo-phospholen-3 [6]. In Tab. 1 sind die Daten der Addukte 2a-2c zusammengestellt.

Tab. 1

Verb.	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	IR-Spektrum (cm ⁻¹) ν(C=O) ν(P=O)		MS (70 eV) (³⁵ Cl) m/e (rel. Int.)
<u>2a</u>	189-191	22-30	1850* 1830	1220 1190 1150 1125	M ⁺ , 270 (34 %); [M- [•] Cl] ⁺ , 235 (6 %); [M- [•] COC1] ⁺ , 207 (12 %); [M- [•] CO ₂ Cl] ⁺ , 191 (16 %); [Phospholen] ⁺ , 116 (100 %).
<u>2b</u>	169-170	12	1860* 1830	1150 1125	M ⁺ , 300 (25 %); [M- [•] Cl] ⁺ , 265 (100 %); [M- [•] CO ₂ Cl] ⁺ , 221 (11 %); [221-CO] ⁺ , 193 (50 %)
<u>2c</u>	233-235	12	1860* 1830	1200 1130	M ⁺ , 291 (27 %);

* charakteristisch für chlorierte, cyclische Carbonate.

Die H⁺-katalysierte Hydrolyse der Photoaddukte 2 in verd. Salzsäure führt in Übereinstimmung mit der Literatur [7] über die Cyclobutandionzwischenstufe 3 hinaus in einer - im Ergebnis der Benzilsäureumlagerung entsprechenden - Umlagerung zu den bicyclischen Hydroxycyclopropancarbonsäuren 4a, 4b (Tab. 2). Unabhängig von der Stereochemie von 2 sind für diese 3-Phosphabicyclo[3.1.0]hexanderivate 4 cis/trans-Isomere zu erwarten. Auch hier wird nur ein Stereoisomeres isoliert, eine mögliche Erklärung ist, daß die P=O-Gruppe den stereochemischen Ablauf der Cyclobutandion/Hydroxycyclopropancarbonsäure-Umlagerung spezifisch steuert:



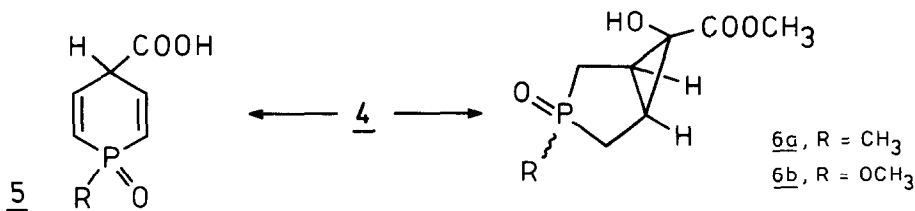
Die starken, mehrfach aufgespaltenen P=O-Banden im IR-Spektrum bei 1125 - 1220 cm⁻¹ sprechen dafür, daß in den Bicyclen 4a,4b die OH-verbrückten Phosphinoxide vorliegen [8]. Die Cycloaddukte 2b und 2c liefern die gleiche

Cyclopropan-carbonsäure 4b, da im Photoaddukt 2c gleichzeitig die P-Cl-Bindung hydrolysiert wird.

Tab. 2

Verb.	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	IR-Spektrum (cm ⁻¹)			MS (70 eV) (³⁵ Cl)
			v(C=O)	v(P=O)	v(OH)	
<u>4a</u>	233-235	75	1640	1220 1160 1150	3290	M ⁺ , 190 (1 %); [M-CO ₂] ⁺ , 146 (12 %); [C ₅ H ₁₀ OP] ⁺ , 117 (100 %).
<u>4b</u>	246-247	73	1725	1230	3030	M ⁺ , 192 (2 %); [M-H ₂ O] ⁺ , 174 (100 %) [174-CO] ⁺ , 146 (55 %).

In den Massenspektren von 4 sind die Molekülionen nur mit sehr geringer Intensität zu beobachten, basepeak in 4b ist das nach Cyclopropanringöffnung und H₂O-Abspaltung entstehende Radikalkation der 1-Phospha-cyclohexadien-4-carbonsäure 5:



Versuche, die Öffnung des Hydroxycyclopropan-Ringsystems in 4 zu 5 präparativ zu bewerkstelligen, waren sowohl mit sauren (H₃PO₄, HBr, SOCl₂, CF₃SO₃H etc.) wie mit basischen Reagentien (K-tert. Butylat, n-BuLi, NaH u.a.) nicht erfolgreich.

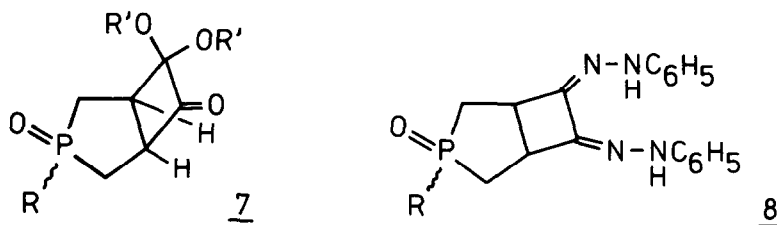
Die Cyclopropan-carbonsäuren 4 werden durch Diazomethan in Methanol/Ether glatt in die Methyl ester 6 überführt, in 4c wird gleichzeitig die Phosphonsäure verestert. Die IR-Spektren von 6 im P=O-Bereich sprechen für die für 4 diskutierte Stereochemie (Tab. 3).

Tab. 3

Verb.	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	IR-Spektrum (cm ⁻¹)			MS (70 eV) (³⁵ Cl) m/e (rel. Int.)
			v(C=O)	v(P=O)	v(OH)	
<u>6a</u>	201-202	93	1735	1120 1190 1160 1130	3140	M ⁺ , 204 (1 %); [M-COOCH ₃] ⁺ , 145 (3 %); [C ₅ H ₁₀ OP] ⁺ , 102 (100 %).
<u>6b</u>	190	quant.	1725	1240	3160	M ⁺ , 220 (15 %); [M-CH ₃ OH] ⁺ , 188 (11 %); [188-CO] ⁺ , 160 (100 %).

Die Hydroxygruppe der α -Hydroxycyclopropan-carbonsäuremethylester 6 kann durch Keten in Chloroform in Gegenwart kat. Mengen p-TosOH glatt acyliert werden.

Einen gänzlich anderen Verlauf nimmt die Alkoholyse der Photoaddukte 2; in siedendem Methanol/Aceton (3h) entstehen die Cyclobutandion-monoketale 7, die mit Phenylhydrazin in Eisessig zu den Bishydrazonen 8 der nicht isolierbaren Cyclobutandione 3 reagieren:



7a, R = R' = CH₃; 7b, R = OCH₃, R' = CH₃

7a, Schmp. 153-154 °C; Ausb. 50 %; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1775 cm⁻¹; $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1230, 1190, 1170, 1120 cm⁻¹; MS (70 eV): M⁺, 218 (4 %); [M-⁺OCH₃]⁺, 187 (8 %); [M-⁺CH₃CO]⁺, 175 (25 %);

8a, Schmp. 300-302 °C, orange Nadeln;

7b, Schmp. 150 °C, Ausb. 43 %; 8b, Schmp. 303-305 °C, orange Nadeln.

Das Photoaddukt 2c, R = Cl wird in siedendem Eisessig (quantitativ) zu dem Ketalacetat 7, R' = CH₃CO, R = CH₃COO- abgebaut; Schmp. 224-225 °C; IR-Spektrum (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Cyclobutan})$ 1835 cm⁻¹; $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1200, 1130 cm⁻¹; MS (70 eV); M⁺, 318 (98 %); [M-⁺CH₃]⁺, 259 (81 %).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl u. H. Schubert, *Tetrahedron Letters* 1970, 1273;
- [2] H.D. Scharf, W. Droste u. R. Liebig, *Angew. Chem.* 80, 194 (1968);
H.D. Scharf u. H. Seidler, *Chem. Ber.* 104, 2995 (1971);
- [3] L.D. Quinn u. J.A. Peters, *Tetrahedron Letters* 1964, 3689;
- [4] Vinylencarbonat reagiert mit 1-Methyl-1-oxo-phospholen-3 in nur 2 % Ausb. zu dem zu 2 analogen Photoaddukt, Schmp. 183-184 °C.
- [5] K. Hunger, U. Hasserodt u. F. Korte, *Tetrahedron* 20, 1593 (1964);
- [6] F. Korte u. K. Hunger, *Tetrahedron Letters* 1964, 2855;
B.A. Arbuzov u.a., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 672-5(1967);
- [7] siehe [2]; H.D. Scharf und R. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* 739, 166 (1970);
1963, J.M. Conia u. J.L. Ripoll, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 755, 773;
- [8] *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 6, 235-365 (Interscience Publishers 1969), *The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds*, D.E.C. Corbridge.

(Received in Germany 26 April 1979)