

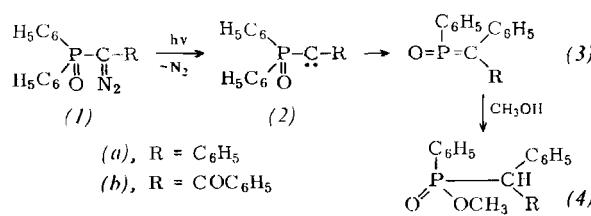
[8] Die für das 1,2-Dicyan-acepleiadulen errechneten π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen weichen nur wenig von den für (1) erhaltenen Werten ab (R. Zahradník, persönliche Mitteilung; R. Zahradník, H. Prinzbach et al., noch unveröffentlicht).

[9] Für das Segment C-1—C-10b—C-10a—C-10 wurde eine „butadienoide Charakterordnung“ (O. E. Polansky u. G. Derflinger, Int. J. Quantum Chem. 1, 379 (1967)) von $\rho = 0.7005$ berechnet (O. E. Polansky, persönliche Mitteilung).

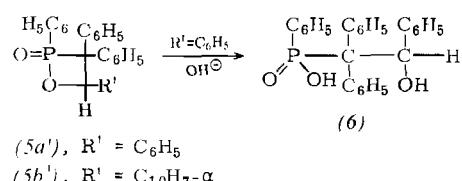
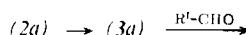
Nachweis von Alkylidenoxophosphoranen durch Cycloaddition mit Carbonylverbindungen^{[**][1]}

Von Manfred Regitz, Hans Scherer, Walter Illger und Helmut Eckes^[*]

Die Bestrahlung von Diphenylphosphoryldiazomethanen (1) in Methanol liefert in Abhängigkeit von R wechselnde Mengen an Phosphinsäureestern (4); ihr Entstehen lässt sich zwangsläufig über die Carben- und Alkylidenoxophosphoran-Zwischenstufen (2) bzw. (3) deuten^[2].



Um die bisher unbekannten Heterocumulene (3) abzufangen, wurden sie in Gegenwart von Carbonylverbindungen dargestellt. Bei der Bestrahlung von (1a) in Benzol unter Zusatz von Benzaldehyd oder α -Naphthaldehyd wird das Solvens zunächst vom Carben (2a) zu 7-exo-Diphenylphosphoryl-7-endo-phenyl-norcaradien cyclopropaniert [15% Ausb.; Fp = 179–180°C; NMR (CDCl₃): δ CH-Cyclopropan = 3.46, d, $^3J_{H,P}$ (cis) = 14 Hz^[1,3]].



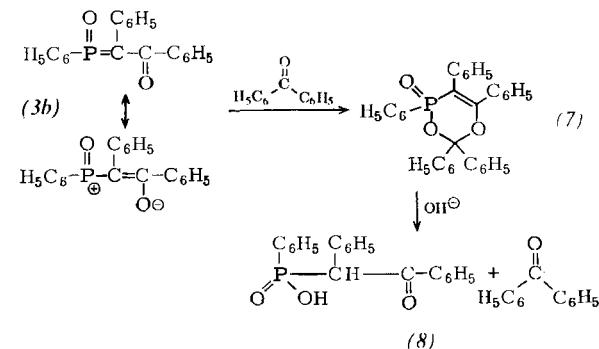
Mindestens 18% (2a) werden aber unter P/C-Phenylverschiebung zu (3a) umgelagert, das [2+2]-Cycloaddition mit den Aldehyden zu den 1,2-Oxaphosphetanen (5a') bzw. (5b') eingeht [Fp = 246 bzw. 249°C; NMR (CDCl₃): δ CH-Ring = 4.8 bzw. 5.0, d, $^3J_{H,P}$ = 23 bzw. 26 Hz]. Ein im Massenspektrum von (5a') und (5b') auftretendes Fragment $M^+ - C_6H_5PO_2$ ist mit umgekehrter Orientierung der Aldehyde bei der Cycloaddition nicht vereinbar. Ferner ist die alkalische Ringöffnung von (5a) zur β -Hy-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. H. Scherer, Dipl.-Chem. W. Illger und Dipl.-Chem. H. Eckes
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Pfaffenbergsstraße 95

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

droxy-phosphinsäure (6) [Fp = 140°C; NMR (CDCl₃): δ CH- β = 5.42 d, $^3J_{H,P}$ = 8 Hz] im Einklang mit der angegebenen Struktur der Cycloaddukte.

Analog erzeugt man photochemisch in einer Schmelze von p -Dichlorbenzol (60°) das α -Benzoylbenzylidenoxophosphoran (3b), für das aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Phosphor und Sauerstoff 1,4-dipolare Reaktivität zu erwarten ist. In Übereinstimmung hiermit kommt dem Abfangprodukt mit Benzophenon [15% Ausb.; Fp = 182–183°C (aus Äthylacetat/Äther); keine CO-Absorption im IR-Spektrum] die 1,5,2-Dioxaphosphorin-Struktur (7) zu.



Die thermische Fragmentierung (215°C, $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) von (7) zu Diphenylacetylen, Benzophenon und dem hypothetischen Fragment $C_6H_5PO_2$ ^[4] stützt ebenso Formel (7) wie die Hydrolyse mit 20proz. Kaliumhydroxid in Äthanol/Wasser bei Raumtemperatur zur Phosphinsäure (8) [83% Ausb.; Fp = 148°C, IR (KBr): 2225, 2560 (OH, br.), 1675 cm⁻¹ (CO); NMR (CDCl₃): δ CH- α = 5.50, d, $^2J_{H,P}$ = 20 Hz] und Benzophenon. Mit Acetophenon als Abfangreagens für (3b) entsteht analog (7) in 30% Ausbeute ein öliges Diastereomerengemisch, das noch nicht getrennt werden konnte. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) treten die Methylenäsignale bei δ = 2.47 und 2.04 ppm auf (letzteres ist aufgespalten, $^4J_{H,P}$ = 2 Hz, Flächenverhältnis 2:1).

Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

2-Oxo-2,3,3,4-tetraphenyl-1,2 λ^5 -oxaphosphetan (5a') und 4-(α -Naphthyl)-2-oxo-2,3,3-triphenyl-1,2 λ^5 -oxaphosphetan (5b')

9.54 g (30 mmol) (1a) und 100 mmol Benzaldehyd bzw. α -Naphthaldehyd in 750 ml Benzol werden bis zur Freisetzung von mindestens 90% Stickstoff bestrahlt (Duran-50-Filter, Philips HPK 125 W). Eindampfen, Aufnehmen in 50 ml Methanol und Kristallisation bei –20°C ergeben (5a') bzw. (5b'). Das Filtrat wird eingedampft und zur Entfernung von nicht umgesetztem Aldehyd an 300 g Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm mit 1000 ml Benzol chromatographiert. Weiteres Eluieren mit 2500 ml Äther liefert 7-exo-Diphenylphosphoryl-7-endo-phenyl-norcaradien.

Eingegangen am 21. September 1973 [Z 933]

[1] Carbene, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal u. H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972).

[2] M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz u. H. Eckes, Chem. Ber. 104, 2177 (1971).

[3] H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer u. T. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 563 (1971).

[4] Alle drei Fragmente treten im Massenspektrum auf.