

ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975
Heft 8
Seite 259–294

Chemie der Phosphorylcarbene^{[1][**]}

Von Manfred Regitz^[*]

Neue synthetische
Methoden (9)

Phosphorylcarbene sind erst in den letzten Jahren bei synthetischen Versuchen auf dem Gebiet der Phosphoryldiazoalkane bekannt geworden. Ihr präparativer Wert besteht zum einen in der Einführung von Phosphorylgruppen in organische Verbindungen, etwa bei der Phosphorylcyclopropanierung von Alkenen oder Arenen und der Phosphorylcyclopropenierung von Alkinen; zum anderen gehen die Phosphorylcarbene leicht Umlagerungen ein: Hydrid-, Alkyl-, Aryl- und Acylverschiebungen führen zu phosphorylierten Alkenen. Die Phosphorylcarbene/Methylenphosphinoxid-Umlagerung macht die kurzlebigen P-Analoga der Ketene zugänglich. Die Vinylcarben/Allen-Umlagerung schließlich wurde erst in diesem Zusammenhang entdeckt: sie konkurriert mit dem Ringschluß zum Cyclopropen.

1. Einleitung

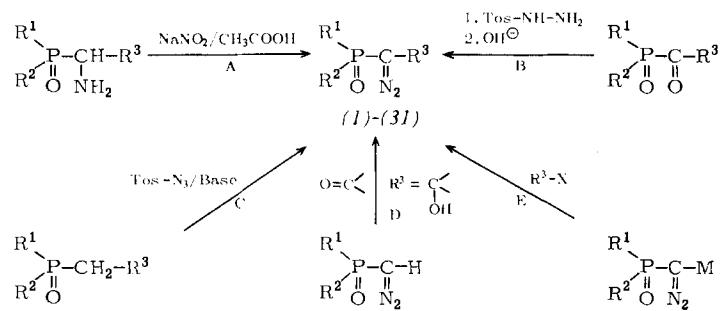
Fortschritte bei der Synthese aliphatischer Diazoverbindungen führen fast zwangsläufig zu entsprechenden Entwicklungen in der Carbenchemie, da die photochemische Zersetzung von Diazoalkanen einen universellen Zugang zu den Carbenen garantiert. So waren auch die vor einigen Jahren in unserem Arbeitskreis begonnenen Untersuchungen über Synthesen von Phosphoryldiazoalkanen Anlaß, die Reaktivität der Phosphorylcarbene zu untersuchen. Die Herstellung von Organophosphor-Verbindungen durch Carbenreaktionen interessierte hauptsächlich unter dem Gesichtspunkt, ob und ggf. wie weit sich Phosphorylcarbene von den recht gut untersuchten Carbonylanaloga unterscheiden.

2. Herstellung der Phosphoryldiazoalkane

Die Grundkörper der α -Diazophosphonate, -phosphanoxide und -phosphinate – (1), (2) bzw. (3) – sind durch Amin-

diazotierung^[2] (Methode A) zugänglich; die gleiche Methode wurde nur noch zur Herstellung des α -Diazophosphonoxids (4) herangezogen (Tabelle 1).

Einen sehr breiten Raum nimmt, wie die Beispiele (5)–(15) zeigen, die Bamford-Stevens-Reaktion^[2] (Methode B) ein (Tabelle 1). Dabei geht man von α -Oxophosphoryl-Verbindungen aus, bei deren Herstellung die Michaelis-Arbusov-Reaktion^[3] zwischen Methoxyphosphanen und Carbonsäurechloriden die entscheidende Rolle spielt. An diesem Reaktionsschritt scheiterte bisher allerdings die Synthese von Diazomethylphosphanoxiden nach Methode B. Nur im Falle des Dimethylcyclopropylazomethylphosphonats (12), $R^3 = \text{Cyclopropyl}$, mußte auf die Isolierung der Diazoverbindung verzichtet werden, da sie spontan zerfällt (s. Abschnitt 4.1).



[*] Prof. Dr. M. Regitz

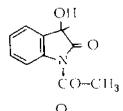
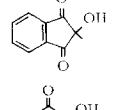
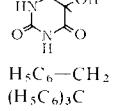
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße

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

Die Phosphoryldiazoalkane (16)–(20) mit einer Carbonylgruppe oder einem stark protonaktivierenden Arylrest als Zweitsubstituenten werden ausschließlich durch Diazogruppenübertragung^[2, 4, 5] (Methode C) erhalten (Tabelle 1). Die als Ausgangsverbindungen dienenden Verbindungen mit aktiven Methylengruppen lassen sich wiederum durch Michaelis-Arbusov-Reaktion^[3] aufbauen.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die Phosphoryldiazoalkane thermisch ungewöhnlich stabil und übertreffen in dieser Hinsicht bei weitem die jeweiligen Carbonylanaloga^[19, 20]. Wählt man etwa die Temperatur als Vergleichsmaßstab, bei der die Zerfallskonstante $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ beträgt, so lässt sich dieses Verhalten durch die Beispiele aus Tabelle 2 eindeutig belegen. Hieraus ergeben sich Konsequenzen für

Tabelle 1. Synthesen der Phosphoryldiazoalkane (1)–(31). Methode A: Amindiazotierung, B: Bamford-Stevens-Reaktion, C: Diazogruppenübertragung, D: Aldoladdition, E: Nucleophile Substitution.

R ¹	R ²	R ³	Meth.	Ausb. [%]	Lit.
(1)	OCH ₃	OCH ₃	H	A	46 [6]
(2)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	A	45 [7]
(3)	C ₆ H ₅	OCH ₃	H	A	16 [8]
(4)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	29 [9]
(5)	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	B	51 [10]
(6)	OCH ₃	OCH ₃	p-H ₅ CO—C ₆ H ₄	B	97 [10]
(7)	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	B	87 [11]
(8)	OCH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	B	54 [10]
(9)	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	B	44 [12]
(10)	OCH ₃	OCH ₃	(H ₃ C) ₂ CH	B	72 [12]
(11)	OCH ₃	OCH ₃	(H ₃ C) ₂ C	B	64 [12]
(12)	OCH ₃	OCH ₃	Cyclopropyl bis Cyclohexyl	B	80–82 [12]
(13)	C ₆ H ₅	OCH ₃	C ₆ H ₅	B	66 [8]
(14)	OCH ₃	OCH ₃	(H ₃ C) ₂ C=CH	B	37 [12]
(15)	OCH ₃	OCH ₃	H ₃ C(H ₅ C ₆)C=CH	B	83 [13]
(16)	OCH ₃	OCH ₃	COOCCH ₃	C	37 [14]
(17)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CONH ₂	C	46 [15]
(18)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅	C	57 [15]
(19)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	C	100 [15]
(20)	OCH ₃	OCH ₃	p-O ₂ N—C ₆ H ₄	C	35 [10]
(21)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH(OH)	D	63 [16]
(22)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-H ₅ C—C ₆ H ₄ —CH(OH)	D	48 [16]
(23)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-NC—C ₆ H ₄ —CH(OH)	D	85 [16]
(24)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-Naphthyl-CH(OH)	D	68 [16]
(25)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-Thienyl-CH(OH)	D	68 [16]
(26)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(H ₅ C ₆ —CO) ₂ COH	D	83 [17]
(27)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		D	93 [18]
(28)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		D	70 [18]
(29)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		D	78 [17]
(30)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H ₅ C ₆ —CH ₂	E	54 [17]
(31)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(H ₅ C ₆) ₃ C	E	66 [17]

Zu den α -Diao- β -hydroxyalkyldiphenylphosphinoxiden (21)–(29) gelangt man durch C-Alkylierung von Diazomethylidiphenylphosphinoxid (2) mit Carbonylverbindungen (Tabelle 1). Diese aldolartige Addition^[2, 5] (Methode D) verläuft im allgemeinen problemlos bei Triäthylamin-Katalyse [nur bei (22) ist OH[−]-Zusatz erforderlich] und ist auf Aldehyde, Di- und Tricarbonylverbindungen anwendbar. Bei letzteren kann man wegen der hohen Carbonylreakтивität auf den Basenzusatz verzichten.

Als weitere Alkylierungsvariante wird die Umsetzung der Metallderivate von (2) mit S_N1-aktiven Halogeniden^[2, 5] (Methode E) herangezogen (Tabelle 1). (2), M = Ag, liefert mit Benzyljodid die Diazoverbindung (30); aus (2), M = Hg—CN₂—PO(C₆H₅)₂ erhält man mit Brom-triphenylmethan die Verbindung (31). Beide Metallderivate sind aus (2) und den Metalloxiden in Chloroform leicht zugänglich^[7].

die thermische Erzeugung von Phosphorylcarbenen aus den Diazoverbindungen bezüglich Temperatur und Thermolysedauer.

Tabelle 2. Vergleich der thermischen Stabilität von Phosphoryl- und Carbonyldiazoverbindungen in Mesitylen [19, 20]. T_{0,1} ist die Temperatur, bei der die Zerfallskonstante $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ beträgt.

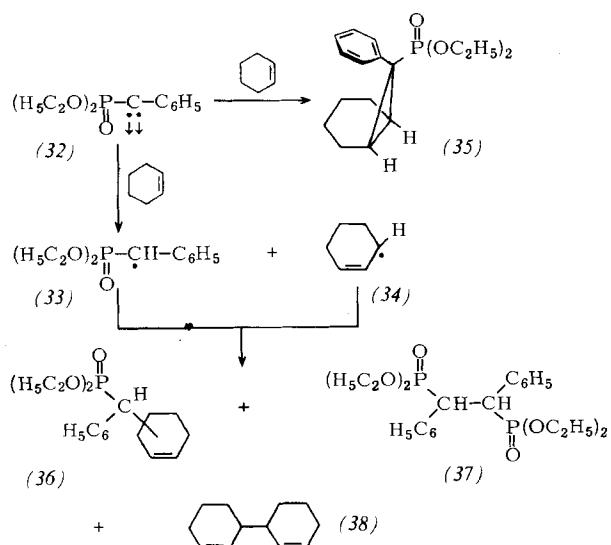
PO-Diazo-verb.	T _{0,1} [°C]	CO-Diazo-verb.	T _{0,1} [°C]
(4) H ₅ C ₆ —C(=O)—P(C ₆ H ₅) ₂	120	H ₅ C ₆ —C(=O)—C ₆ H ₅	75
(7) H ₅ C ₆ —C(=O)—J(OC ₂ H ₅) ₂	151	H ₅ C ₆ —C(=O)—OC ₂ H ₅	125
(19) H ₅ C ₆ —C(=O)—P(C ₆ H ₅) ₂	124	H ₅ C ₆ —C(=O)—C—C ₆ H ₅	95

Die Phosphoryldiazoalkane werden deshalb überwiegend photolytisch in die Phosphorylcarbene umgewandelt. Die Photolysen wurden mit der Quecksilber-Hochdrucklampe HPK (125 Watt) der Firma Philips mit Duran-50-Filter ausgeführt.

3. Intermolekulare Reaktionen^[21]

3.1. Phosphorylcyclopropanierung von Alkenen

Photolytisch aus (7) erzeugtes Diäthoxyphosphoryl-phenylcarben (32) addiert sich stereoselektiv an Cyclohexen zum Norcaranderivat (35) mit *endo*-Phenyl- und *exo*-Phosphorylrest. Die Konfiguration an C-7 ist die gleiche wie in 7-Phenyl-norcaradienyl-7-phosphonaten (51)^[10, 22]. Daneben abstrahiert (32), was für seinen Triplettcharakter spricht, Wasserstoff



aus Cyclohexen unter Bildung der beiden Radikale (33) und (34), deren mögliche Kombinationsprodukte (36)–(38) auch isoliert wurden.

Daß auch Dimethoxyphosphoryl-phenylcarben (39) Triplettcharakter hat, geht aus dessen Reaktion mit *cis*- und *trans*-2-Buten bei –20 bis –25 °C hervor^[23]. Das *cis*-Olefin ergibt in stereospezifischer [2+1]-Cycloaddition die Diastereomeren (40) und (41) neben unspezifischer Cycloaddition zu (42). Ferner entstehen die H-Abstraktionsprodukte (43) und (44)^[24]. Letzteres konnte nicht isoliert werden, sondern wurde NMR-spektroskopisch und durch coulometrische Bromtitration quantitativ bestimmt. *trans*-2-Buten liefert nur zwei der

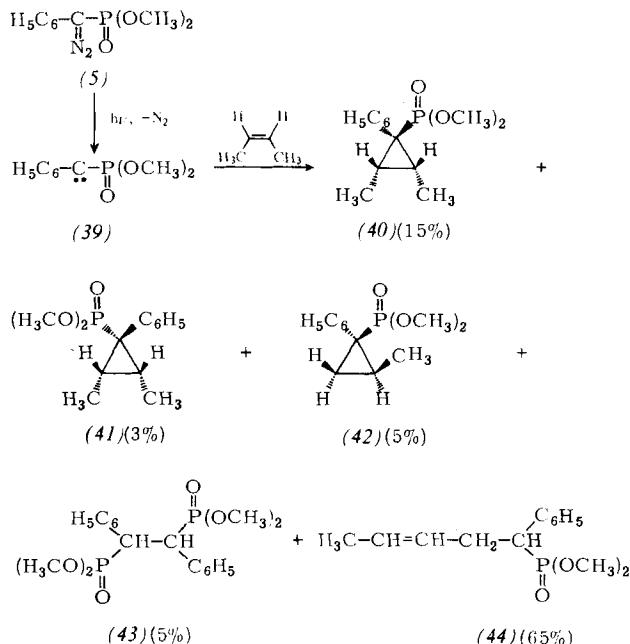


Tabelle 3. Phosphorylcyclopropane (45)–(49) aus Olefinen und Phosphoryldiazoverbindung (1) oder (5) bei Kupferkatalyse.

Reaktanden	Cyclopropan	Ausb. [%]	Lit.
(H ₃ C) ₃ Si-C(CH ₃) ₂ + (1)	(H ₃ C) ₃ Si-C(CH ₃) ₂	67 [a]	[6, 25]
(H ₅ C ₆) ₂ C=C ₆ H ₅ + (1)	(H ₅ C ₆) ₂ C=C ₆ H ₅	8 [b]	[10]
(H ₁₁ C ₅) ₂ C=C ₂ H ₅ + (5)	(H ₁₁ C ₅) ₂ C=C ₂ H ₅	73 [c]	[6]
(H ₅ C ₂ O) ₂ P-C(=O)-C ₆ H ₅ + (5)	(H ₅ C ₂ O) ₂ P-C(=O)-C ₆ H ₅	90 [c]	[6]
C ₆ H ₆ + (5)	C ₆ H ₆	96 [c]	[6, 26]

[a] Dichlormethan, 0–20 °C.

[b] Dichlormethan, Rückfluß.

[c] Ohne Lösungsmittel, Rückflußtemperatur des Olefins.

drei möglichen Cyclopropane, nämlich (40) und (42) bei sonst gleichem Produktbild^[23].

Ob das Tripletverhalten von (32) und (39) spezifisch der PO-Gruppe zugeschrieben werden kann, ist erst zu entscheiden, wenn entsprechende Versuche mit Dialkoxyphosphorylcarbenen abgeschlossen sind.

Übersichtlicher und meist in sehr hohen Ausbeuten verlaufen Cyclopropanierungen mit Phosphoryldiazoalkanen auf dem Carbenoidwege (Tabelle 3); die bei der photochemischen Erzeugung der Carbene dominierende H-Abstraktion wird völlig unterdrückt. Bei Kupferkatalyse werden die Diazoverbindungen meist thermisch zersetzt [(46)–(49)]; es überrascht, daß die Cyclopropanierung von 3-Trimethylsilylpropen mit (1) zu (45) schon bei 0–20°C eintritt. Die Stereochemie am Phosphorylkohlenstoff der Cyclopropane ist nur bei (46)^[10] bekannt.

3.2. Phosphorylcyclopropanierung von Arenen

Zahlreiche Beispiele für die Herstellung von 7-Phosphorylnorcaradienen (51) durch Cyclopropanierung von Arenen mit Phosphorylcarbenen (50) (Tabelle 4) sind bekannt. Bei kristallinen Arenen (*p*-Dichlorbenzol, Naphthalin) führt man die Photolyse der Diazoverbindungen in der Schmelze aus. Deren thermische Stabilität garantiert auch unter solchen Bedingungen die photochemische Erzeugung der Carbene.

Bei *p*-Xylol überspielt die H-Abstraktion von (50a) mit dem typischen Produktbild der Radikaldimeren völlig die Cyclopropanierung^[10]; sonst findet man häufig Weiterreaktion von (51) zu den Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-enen (52) (Tabelle 4). Beide Reaktionen verlaufen stereoselektiv; die PO-Gruppen

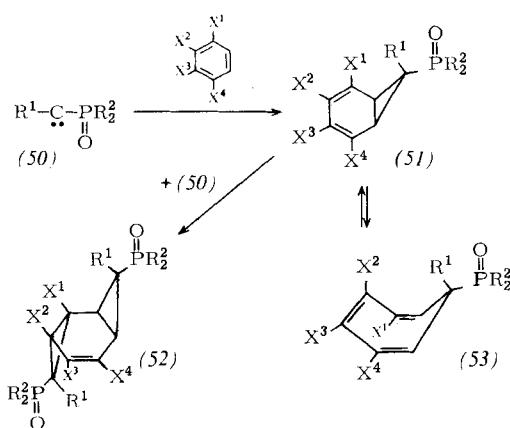


Tabelle 4. Cyclopropanierung von Arenen mit Phosphorylcarbenen zu den Valenztautomeren (51)↔(53) und den Tricyclooctenen (52).

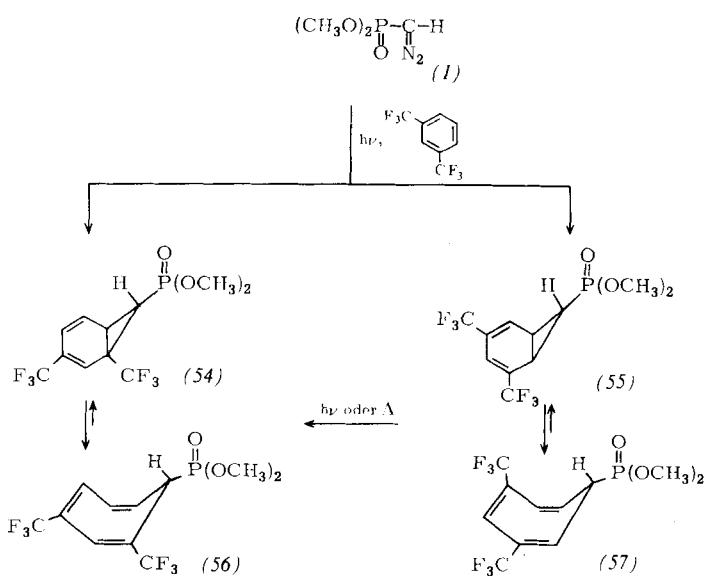
R ¹	R ²	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Ausb. [%] (51)↔(53)	(52)	Lit.
a	C ₆ H ₅	OCH ₃	H	H	H	18	27	[10, 22]
b	C ₆ H ₅	OCH(CH ₃) ₂	H	H	H	17	17	[10]
c	C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(<i>p</i>)	OCH ₃	H	H	H	15	11	[10]
d	C ₆ H ₄ —NO ₂ -(<i>p</i>)	OCH ₃	H	H	H	12	24	[10]
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	40 [a]	—	[23, 27]
f	C ₆ H ₅	OCH ₃	Cl	H	H	35	—	[10]
g	COOCH ₃	OCH ₃	Cl	H	Cl	6	—	[14]
h	C ₆ H ₅	OCH ₃	H	H	Cl	15	10	[10]
i	H	OCH ₃	H	H	—CH=CH—CH=CH—	53	—	[14]
j	C ₆ H ₅	OCH ₃	H	H	—CH=CH—CH=CH—	88	0.4	[10]

[a] Bei Sensibilisierung mit Cyclohexanon.

sind immer *exo*-ständig^[10, 14]. Diese Konfiguration ergibt sich aus der *cis*-Kopplung des Phosphors mit den β-Cyclopropanprotonen (ca. 17 Hz), die sich deutlich von der entsprechenden *trans*-Kopplung (ca. 1–2 Hz) abhebt^[10, 28]. Vergleichsstandard für diese Zuordnung ist das Cyclopropanderivat (46) (Tabelle 3), in dem beide Möglichkeiten verifiziert sind. Röntgen-Strukturanalysen von (51a) und (51f) bestätigen die Stereochemie^[29, 30].

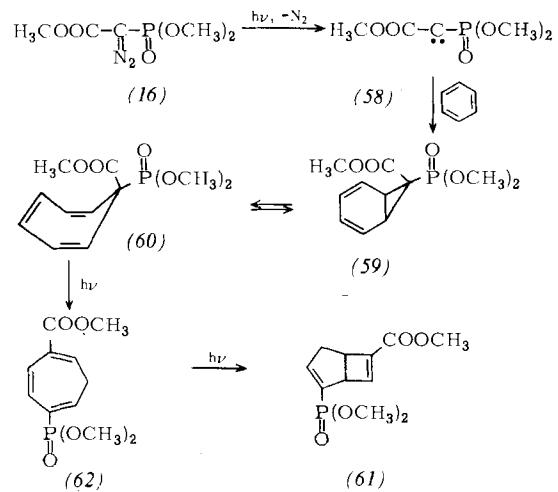
In einigen Fällen, so bei (51a), liegen in Lösung Valenztautomeriegleichgewichte mit 7-Phosphorylcycloheptatrienen vor^[28, 31]. Aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten (CS₂) (51)↔(53) zu 3.78 (–34°C) bzw. 9.95 (–99°C); bei –116°C beobachtet man das Spektrum des reinen Norcaradiens^[28].

Die Bestrahlung von (1) in 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol führt zu zwei Cyclopropanierungsprodukten (54) und (55), die in CDCl₃ im valenztautomeren Gleichgewicht mit den Cycloheptatrienen (56) bzw. (57) stehen, in dem diese dominieren^[14, 32]. Bei längerem Bestrahlen ist das System (54)/(56) bevorzugt; möglicherweise entsteht durch Cycloeliminierung aus (55) Dimethoxyphosphorylcarben^[33], das sich erneut an 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol addiert, allerdings nicht mehr in einer kinetisch, sondern in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion.



Die gleiche Reaktion spielt sich auch thermisch ab; sie kann also als Berson-Wilcott-Umlagerung^[34], d. h. als sigmatrope [1,5]-Kohlenstoff-Verschiebung, angesehen werden^[35].

Dimethoxyphosphoryl-methoxycarbonylcarben (58) ergibt mit Benzol von der Bestrahlungsdauer abhängige Produkte^[14]. Unterbricht man die Photolyse von (16) vor vollständigem Umsatz, so erhält man das Norcaradien (59) bzw. das Gleichgewichtssystem (59) \rightleftharpoons (60) (NMR-spektroskopisch in CDCl_3). Längere Bestrahlung führt zunächst in einer nicht exakt feststellbaren Folge sigmatroper [1,5]- oder [1,7]-Verschiebungen von Estergruppen oder H-Atomen zum Cycloheptatrien (62). Aus diesem wird bei weiterer Bestrahlung durch elektrocyclischen Ringschluß das photostabile Bicyclo[3.2.0]heptadien (61) gebildet^[36].



3.3. Phosphorylcyclopropenierung von Alkinen

Photolytisch aus (5) erzeugtes Dimethoxyphosphoryl-phenylcarben (39) reagiert mit Alkinen in zufriedenstellenden Ausbeuten zu Dimethyl-1-phenyl-2-cyclopropenylphosphonaten (63) (Tabelle 5), wenn die [3+2]-Cycloaddition von (5) nicht zur Geltung kommt^[13].

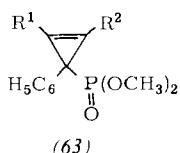
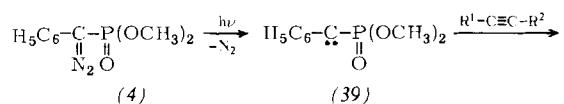
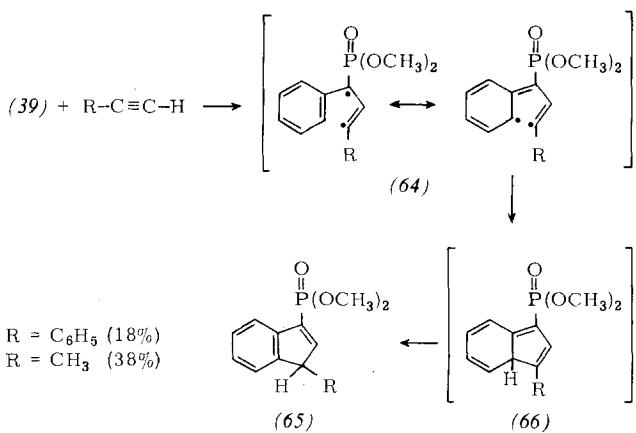


Tabelle 5. Dimethyl-1-phenyl-2-cyclopropenylphosphonate (63) aus Alkinen und Dimethoxyphosphoryl-phenylcarben (39) [13].

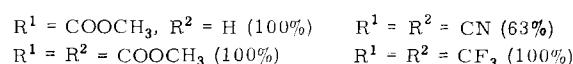
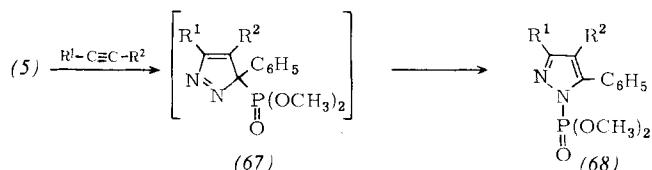
R^1	R^2	Ausb. [%]
C_6H_5	C_6H_5	61
CH_3	CH_3	55
C_6H_5	CH_3	41
C_6H_5	COOCH_3	39
C_6H_5	H	3
CH_3	H	59

Eine interessante Alternative ergibt sich bei monosubstituierten Alkinen, bei denen ein Ringschluß zu Dimethyl-3-indenylphosphonaten (65) mit der Phosphorylcyclopropenierung zu (63) konkurriert^[13].

Das Carben (39) greift offenbar am unsubstituierten Alkin-kohlenstoff an unter der Bildung des Diradikals (64), das zu (66) cyclisiert. Die Rearomatisierung unter sigmatroper [1,5]-Wasserstoffverschiebung führt zu (65)^[37].



Mit aktivierten Alkinen wie Methyl-propiolat, Dimethyl-acetylendicarboxylat, Acetylendicarbonitril oder Hexafluor-2-butin kommt die Carbenreaktion überhaupt nicht zum Zuge, da die photolytische Carbenbildung (5) \rightarrow (39) sehr viel langsamer verläuft als die [3+2]-Cycloaddition. Das zweifellos zunächst gebildete 3*H*-Pyrazol (67) ist nicht faßbar; es geht in einer sehr schnellen sigmatropen [1,5]-Verschiebung der Dimethoxyphosphorylgruppe in das isomere Pyrazolid (68) über^[38].



4. Intramolekulare Reaktionen^[21]

4.1. Hydrid-, Alkyl-, Aryl- und Acylverschiebungen

Phosphorylcarbene mit geeigneten Substituenten am α -Kohlenstoff, z. B. (69), reagieren außerordentlich leicht unter Substituentenwanderung zum Carbenzentrum; es bilden sich Phosphorylalkene (70) (Tabelle 6).

Hierbei ergeben die kupferkatalysierten thermischen Zersetzung der (69) entsprechenden Diazoverbindungen durchweg höhere Olefinausbeuten. Bei photolytisch erzeugten Carbiken (Tabelle 6) kommen noch Carbendimerisierung und die bei der Kupferkatalyse völlig unterdrückte Carbenaddition an das Solvens Benzol hinzu^[39].

Für die Art der Substituentenverschiebung bei Cycloalkyl-dimethoxyphosphorylcarbenen (71) ist die Ringgröße verantwortlich. Cyclopropyl- und Cyclobutylcarbenen (71), $n=2$ bzw. 3, bevorzugen offenbar aus Gründen der Ringspannung die Alkylverschiebung zu den Cycloalkenen (72), während das

Cyclopentyl- und Cyclohexylcarbenen (71), n=4 bzw. 5, Hydridverschiebung zu den Methylencycloalkanen (73) eingehen^[12].

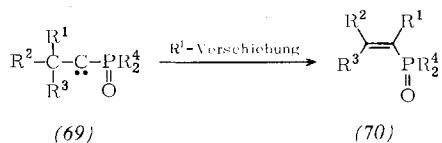


Tabelle 6. Dargestellte Phosphorylalkene (70). Cu(acac)₂ = Bis(2,4-pentandionato)kupfer(II).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	Lit.
H	H	H	OCH ₃	hν, Benzol	22	[39]
H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Δ, Cu/Benzol	87	[12]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	hν, Benzol	55	[39]
C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	Δ, Cu(acac) ₂ /Benzol	81	[12]
C ₆ H ₅	Δ, Cu(acac) ₂ /Benzol	100	[17]			
				Δ, Cu(acac) ₂ /Benzol	71	[17]

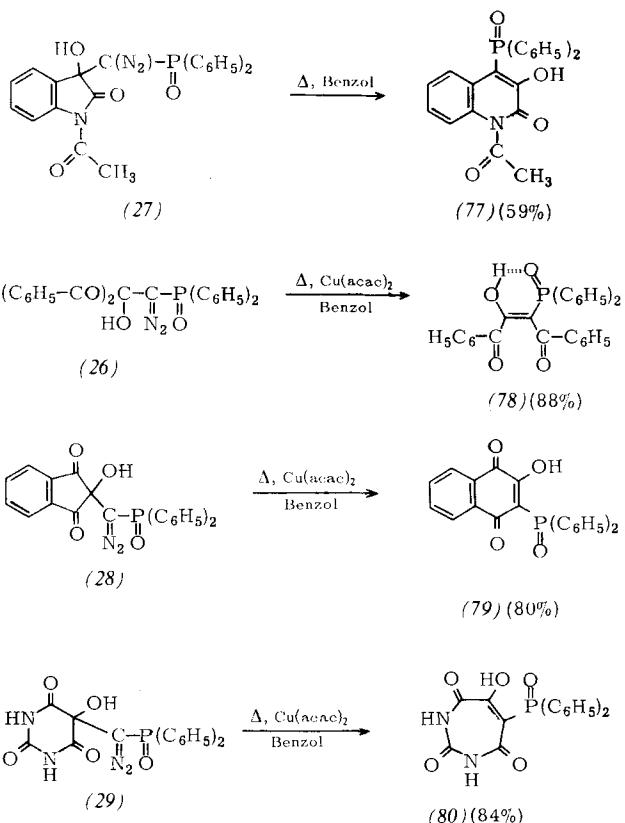
Eine echte Konkurrenz zwischen Hydrid- und Arylverschiebung tritt bei den aus (21)–(25) erzeugten Arylhydroxymethyl-phosphorylcarbenen (74) auf. Im ersten Fall gehen die sicher zuerst gebildeten Enole in die Ketone (β-Oxoäthyl-

droxyvinylphosphoranoxide) (75) über, im zweiten Fall isoliert man dagegen, ohne Anzeichen einer Ketonbildung zu finden, die β-Hy-

droxyvinylphosphoranoxide (76) (Tabelle 7)^[16]. Unabhängig von der Art der Erzeugung der Carbene dominiert immer die Hydridverschiebung (Tabelle 7). Auch hier wird die Benzol-Cyclopropanierung völlig umgangen.

Eine mit Ringerweiterung verbundene Arylverschiebung tritt bei der Reaktion (27)→(77) auf. Reaktionen dieses Typs werden meist durch Säurekatalyse eingeleitet (Carbeniumio-

nen-Mechanismus)^[18]. Die Verschiebung einer Benzoylgruppe zum Carbenkohlenstoff ist für die Bildung von (78) aus (26) verantwortlich^[17]. Überträgt man diese Reaktion auf cyclische Systeme, so lassen sich in hohen Ausbeuten phosphorylierte Ringsysteme darstellen; die ausgewählten Beispiele (28)→(79)^[17] und (29)→(80)^[17] belegen dies.



phosphoranoxide) (75) über, im zweiten Fall isoliert man dagegen, ohne Anzeichen einer Ketonbildung zu finden, die β-Hy-

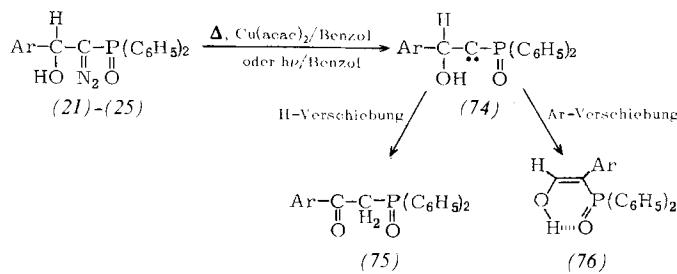


Tabelle 7. Konkurrierende H- und Ar-Verschiebung in Arylhydroxymethyl-phosphorylcarbenen (74) [16].

Ar	Thermolyse		Photolyse	
	Ausb. [%]	(75)	Ausb. [%]	(76)
C ₆ H ₅	40	22	28	16
C ₆ H ₄ —CH ₃ -(p)	33	22	32	11
C ₆ H ₄ —CN-(p)	54	5	34	14
2-Naphthyl	31	10	26	10
2-Thienyl	43	33	27	16

4.2. Phosphorylcarben/Methylenphosphanoxid-Umlagerung

Besonderes Interesse beim Studium der Reaktivität von Phosphorylcarbenen kommt der Frage zu, ob diese in einer der Wolff-Umlagerung entsprechenden Reaktion die keten-analogen Methylenphosphanoxide, z. B. (83), bilden können. Me-

thylenphosphonoxide interessieren im Zusammenhang mit der Frage nach der Existenz von Verbindungen des fünfwertigen Phosphors mit der Koordinationszahl 3^[40].

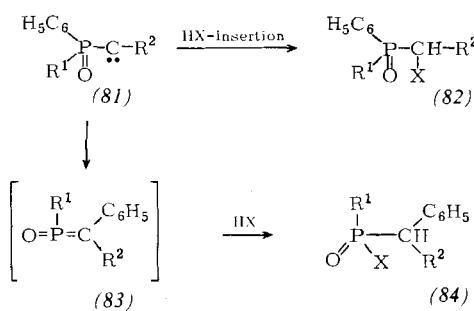


Tabelle 8. Phosphanoxide (82) und/oder Phosphinsäurederivate (84) aus Phosphorylcarbenen (81).

R ¹	R ²	X	Ausb. [%] (82)	Ausb. [%] (84)	Lit.
C ₆ H ₅	H	OH	—	84	[41]
C ₆ H ₅	H	OCH ₃	—	61	[22, 41]
C ₆ H ₅	H	NH—C ₆ H ₅	—	55	[41]
C ₆ H ₅	H	Morpholino	—	54	[41]
H ₃ CO	H	OCH ₃	30	26	[42]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OH	32	2	[19, 41]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	100	—	[22, 41]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NH—C ₆ H ₅	83	—	[41]
C ₆ H ₅	CONH ₂	OCH ₃	81	—	[22, 41]
C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅	OCH ₃	22	61	[22, 41]
H ₃ CO	C ₆ H ₅	OCH ₃	87	—	[42]

Erzeugt man Carbene des Typs (81) photolytisch aus Diazo-verbindingen in Gegenwart protonischer Nucleophile (Wasser, Methanol, Anilin, Morpholin), so reagieren diese auf zwei Wegen: Zum einen bilden sich unter HX-Insertion die Phosphanoxide (82), zum anderen entstehen die Phosphinsäurederivate (84), d. h. die Carbene (81) gehen teilweise durch P/C-Phenylverschiebung in die Methylenphosphonoxide (83)^[43] über, die dann sehr rasch die Nucleophile zu (84) addieren (Tabelle 8).

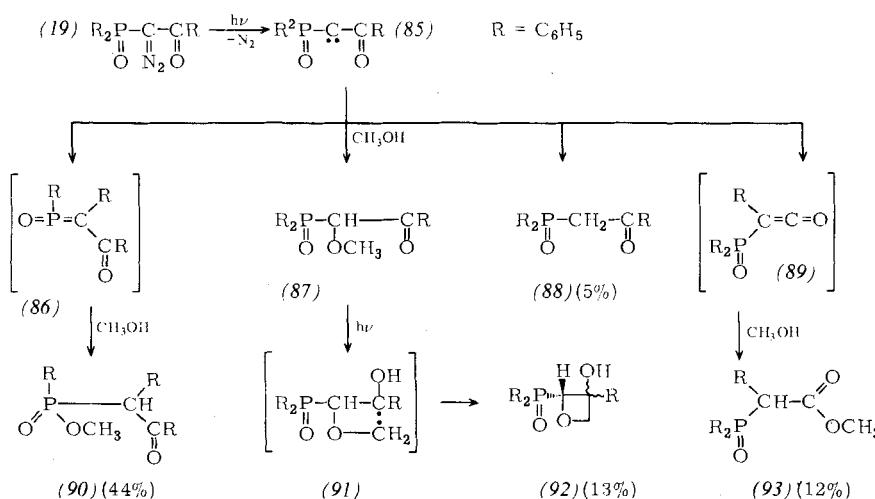
ebenfalls mögliche klassische Wolff-Umlagerung (85) → (89) → (93); die Methylester (90) und (93) werden etwa im Verhältnis 4:1 gebildet. Eine plausible Umkehr im Produktverhältnis erreicht man durch den Einbau eines *p*-Dimethylamino-Restes in die Benzoylgruppe von (19) (Phosphinester: Carbonester $\approx 1:2$)^[41].

Das Carben (85) reagiert mit Methanol auch unter OH-Insertion, doch kann das Phosphanoxid (87) nicht isoliert werden. Es geht durch intramolekulare, photochemische Reduktion der CO-Gruppe in das Diradikal (91) über, das dann zum Oxetan (92) cyclisiert^[41]. Schließlich findet noch reduktive Eliminierung des Diazostickstoffs^[44] statt unter Bildung von (88)^[41].

Eine weitere Möglichkeit, kurzlebige Methylenphosphonoxide nachzuweisen, besteht im Absangen mit Carbonylverbindungen. Bestrahlt man (4) in Benzol in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen, so gehen diese mit dem Methylenphosphonoxid (94) orientierungsspezifische [2+2]-Cycloaddition zu den 1,2-Oxaphosphetanen (95) ein. Sie lassen sich isolieren, wenn sie, wie die Addukte der aromatischen Aldehyde (Tabelle 9), photostabil sind (keine Absorption bei $\lambda \geq 280$ nm). Nicht photostabile 1,2-Oxaphosphetane fragmentieren teilweise oder vollständig zu Butadienen oder Hexatrienen (98) (Tabelle 9) und Dioxo-phenylphosphoran (97)^[45], das in einem Modellversuch nachgewiesen wurde.

Die Bestrahlung von (95*i*) (Tabelle 9) in Methanol ergab neben dem Butadien (98) noch das durch Methanoladdition an (97) entstandene Methyl-benzolphosphonat; es wurde mit Diazomethan zu (96) verestert und identifiziert^[9]. In allen Fällen ist die Umlagerung von (4) in Benzol von der Cyclopropanierung des Benzols zum Norcaradien (51*e*) (Tabelle 4) begleitet. Die Reaktionsfolge (94) → (95) → (97) + (98) erinnert an die Carbonyl-Olefinierung nach Wittig.

Thermisch aus (4) erzeugtes Methylenphosphonoxid (94) setzt sich mit Benzylidenacetophenon zunächst wie bei der Photoreaktion um, d. h. unter [2+2]-Cycloaddition zu (95*h*) und partieller Fragmentierung des Adduktes zu (98*h*). Ferner gehen (94) und das α,β -ungesättigte Keton Diels-Alder-Reaktion zum 1,2-Oxaphosphorin (99) ein. Für Diphenylketen und das gleiche Keton ist ein entsprechendes Produktbild



Weitaus komplexer verläuft die Bestrahlung von (19) in Methanol. Mit der Phosphorylcarben/Methylenphosphonoxid-Umlagerung (85) → (86)^[43] → (90) konkurriert die

gefunden worden^[47]. Es ist noch unklar, warum die anderen Carbonylverbindungen (R¹R²CO in Tabelle 9) thermisch nicht unter [4+2]-Cycloaddition reagieren.

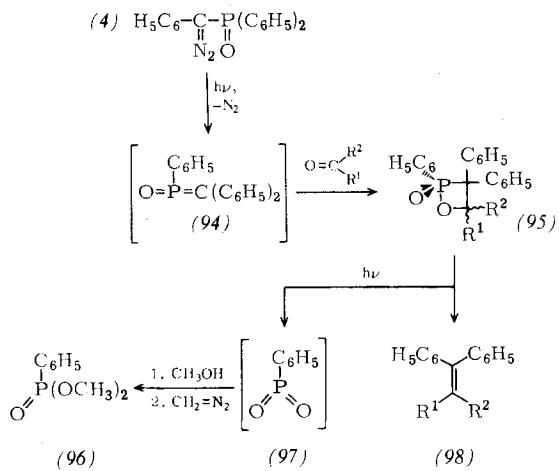
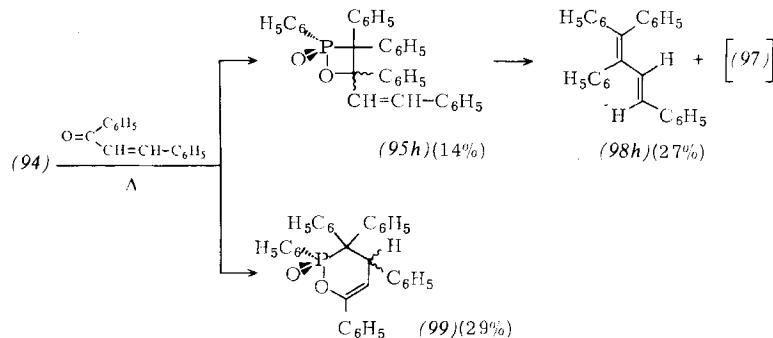


Tabelle 9. Reaktion von Diphenylmethylene(phenyl)phosphinoxid (94) mit Carbonylverbindungen zu 1,2-Oxaphosphetanen (95) und/oder Alkenen (98).

R ¹	R ²	Ausb. [%] (95)	Ausb. [%] (98)	Lit.
a H	C ₆ H ₅	17	—	[9, 27, 46]
b H	C ₆ H ₄ —Cl-(p)	20	—	[9, 27]
c H	1-Naphthyl	18	—	[9, 27, 46]
d H	CH=CH—C ₆ H ₅	—	9	[9, 27]
e H	CH=CH—C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(p)	12	—	[9, 27]
f CH ₃	CH=CH—C ₆ H ₅	—	10	[9, 27]
g CH ₃	CH=CH—C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(p)	—	13	[9, 27]
h C ₆ H ₅	CH=CH—C ₆ H ₅	11	8	[9, 27]
i C ₆ H ₅	CH=CH—C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(p)	19	8	[9, 27]
j C ₆ H ₄ ···CH ₃ -(p)	CH=CH—CH=CH—C ₆ H ₅	28	9	[9, 27]
k CH=CH—C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(p)	CH=CH—C ₆ H ₄ —OCH ₃ -(p)	—	.10	[9, 27]
l	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH=CH—	—	7	[9, 27]

Auch das α -Benzoylbenzyliden(phenyl)phosphinoxid (86) lässt sich durch Cycloaddition mit Carbonylverbindungen abfangen, wenn man die Diazoverbindung (19) in einer *p*-



Dichlorbenzol-Schmelze bestrahlt. Sieht man das Heterocumulen, was aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff und Phosphor erlaubt ist, als 1,4-Dipol an, so ist es verständlich, daß es [4+2]-Cycloaddition mit Aldehyden und Ketonen eingeht^[48]. Die hierbei gebildeten 1,5,2-Dioxaphosphorine treten bei ungleichen Resten R¹ und R² als Diastereomere (100) und (101) auf, die oft getrennt werden können (Tabelle 10).

Die thermische Fragmentierung (215°C, $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) von (100), $R^1 = R^2 = C_6H_5$, zu Diphenylacetylen, Benzophenon und dem hypothetischen (97) ist mit der vorgeschlagenen Struktur ebenso im Einklang wie die alkalische Hydrolyse zur α -Benzoylbenzyl-phenylphosphinsäure und Benzophenon^[46].

Bei allen Abfangreaktionen erhält man vier Dimere von (86). Ihre Strukturen werden zur Zeit aufgeklärt.

4.3. Vinylcarben/Cyclopropen-Ringschluß und Vinylcarben/Alken-Umlagerung

Photolytisch in Benzol aus den Vinyl-diazomethanphosphonaten (14) und (15) erzeugte Carbene (102) umgehen zunächst die mögliche Norcaradienbildung zugunsten intramolekulärer Reaktionen. Bevorzugt ist der Cyclopropen-Ringschluß zu (104) (33 bzw. 45 %), in untergeordnetem Maße folgt die bisher unbekannte Umlagerung zu den Propadienylphosphonaten (106) (4 bzw. 7 %)^[49].

Das Carben (102), R=C₆H₅, cyclisiert auch zum Dimethyl-1-indenylphosphonat (105) (5%). Zwischenstufe auf diesem Wege sollte (103) sein, das durch intramolekulare Insertion des Carbenkohlenstoffs in die *ortho*-CH-Bindung des Phenyl-

restes zustande kommt. Die anschließende sigmatrope [1,5]-Verschiebung (103) → (105) ist thermisch erlaubt^[49]. Die Cyclopropenylphosphonate (104) gehen beim Bestrahlen

ebenfalls in (105) und (106) über^[49]. Die naheliegende Erklärung hierfür ist die Ringöffnung von (104) zu (102)^[50], denn dann die bereits erwähnten Reaktionen folgen.

Ein weiterer Weg zu Phosphoryl-vinylcarbenen geht von Phosphoryl-alkinen (107) aus. Diese addieren bei üblicher Orientierung disubstituierte Diazoalkane wie 2-Diazopropan oder Diazo-diphenylmethan zu recht stabilen 5-Phosphoryl-3*H*-pyrazolen (108).

Beim Bestrahlen in Benzol isomerisieren sie unter Ringöffnung zu den Diazoverbindungen (109)^[51], was man leicht IR-spektroskopisch beobachten kann. Der Bildung des Carbens (112) durch N₂-Abspaltung folgen die bereits für (102) besprochenen Reaktionen zu den Cyclopropenen (110) und den Allenen (111) (Tabelle 11)^[52].

Es sei vermerkt, daß der Allenbildung in diesen Fällen die Verschiebung der Diphenylphosphorylgruppe in (112) vor-

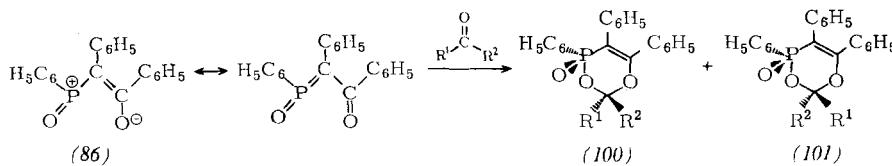


Tabelle 10. 2*H*-1,5,2-Dioxaphosphorine (100) und (101) aus α -Benzoylbenzyliden(phenyl)phosphoranoxid (86) und Carbonylverbindungen [46, 48].

R^1	R^2	Ausb. [%] (100) + (101)
C ₆ H ₅	H	28 [a]
C ₆ H ₅	CH ₃	22 [b]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	14
CH ₃	H	27 [c]
CH ₃	CH ₃	45
CH ₃	C(CH ₃) ₃	26 [d]
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —		32

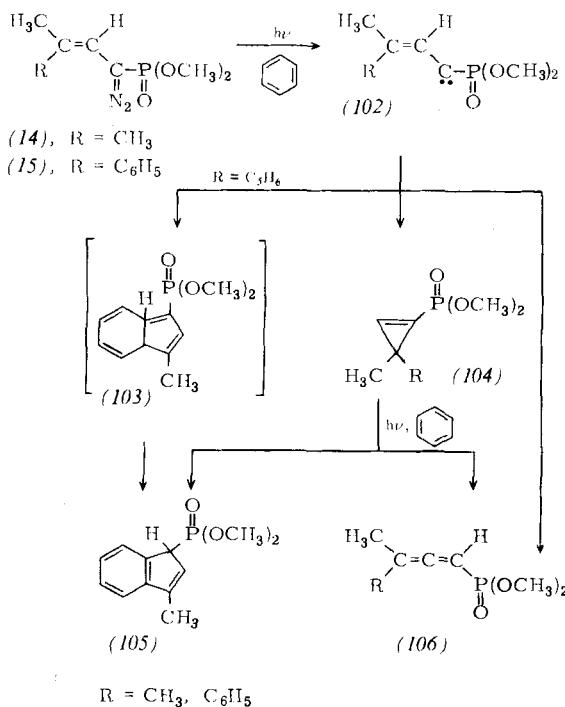
[a] (100) und (101) können getrennt werden.

[b] (100) und (101) sind nicht zu trennen; Verhältnis $\approx 2:1$ (NMR-spektroskopisch).

[c] (100) und (101) können getrennt werden; Verhältnis $\approx 1:1$.

[d] (100) und (101) können getrennt werden; Verhältnis $\approx 20:1$.

ausgehen muß und sich das Cyclopropen (110), $R^1 = (C_6H_5)_2PO$, $R^2 = C_6H_5$, photochemisch quantitativ zum



Allen (111) umlagern läßt, wobei (112) wieder Zwischenstufe sein sollte^[52].

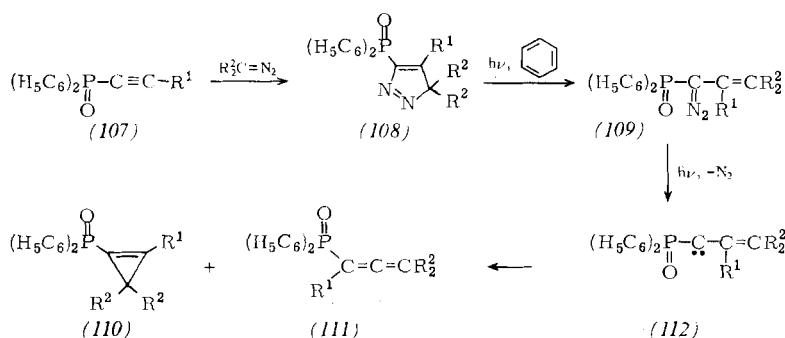
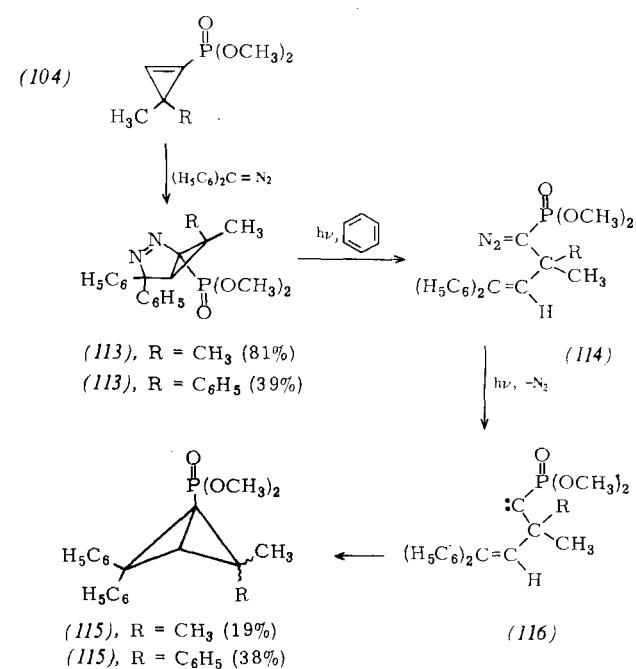


Tabelle 11. 1-Cyclopropenylphosphonoxide (110) und Propadienylphosphonoxide (111) aus Phosphoryl-vinylcarbenen (112) [52].

R^1	R^2	Ausb. [%] (110)	Ausb. [%] (112)
C ₆ H ₅	CH ₃	77	—
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)	CH ₃	21	12
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)	C ₆ H ₅	60	3

4.4. Vinylcarben/Allylcarben-Homologisierung

Die Homologisierung baut auf der Cyclisierung der Phosphoryl-vinylcarbene zu Phosphorylcyclopropenen auf, z. B. (102) \rightarrow (104). Aus diesen erhält man durch Cycloaddition disubstituierter Diazoalkane, etwa Diazo-diphenylmethan, die Diazabicyclo[3.1.0]hexene (113), die beim Bestrahlen in einer photochemischen Zweistufenreaktion in die Allylcarbene (116) umgewandelt werden^[49].



Der Ringöffnung von (113) zu (114) (IR-spektroskopisch nachweisbar)^[53], die sich als [3+2]-Cycloreversion interpre-

tieren lässt, folgt die N₂-Abspaltung zu (116). Die Carbene gehen intramolekulare Cyclopropanierung zu den 1-Phosphoryl-bicyclo[1.1.0]butanen (115) ein^[49].

An den geschilderten Ergebnissen aus dem eigenen Arbeitskreis waren zahlreiche Mitarbeiter beteiligt. Ihnen gilt mein herzlicher Dank für die präparative Erschließung der Chemie der Phosphorylcarbene.

Eingegangen am 30. August 1974 [A 58]

- [1] Carbene, 8. Mitteilung, – 7. Mitteilung: [49].
[2] Neueste Übersicht: M. Regitz in F. Korte: Methodicum Chimicum. Thieme, Stuttgart 1974. Bd. 6, S. 212.
[3] Übersicht: H. G. Henning u. G. Hilgetag, Z. Chem. 7, 169 (1967).
[4] Übersicht: M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).
[5] Übersicht: M. Regitz, Synthesis 1972, 351.
[6] D. Seyferth, R. S. Marmor u. P. Hilbert, J. Org. Chem. 36, 1379 (1971).
[7] M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin u. W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. 748, 207 (1971).
[8] U. Felcht u. M. Regitz, Chem. Ber., im Druck.
[9] H. Eckes u. M. Regitz, Tetrahedron Lett. 1975, 447.
[10] H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal u. H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972).
[11] M. Regitz, W. Anschütz u. A. Liedhegener, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).
[12] R. S. Marmor u. D. Seyferth, J. Org. Chem. 36, 128 (1971).
[13] A. Hartmann, Dissertation, Universität Saarbrücken 1974.
[14] G. Maas, Dissertation, Universität Saarbrücken 1974.
[15] M. Regitz u. W. Anschütz, Chem. Ber. 102, 2216 (1969).
[16] W. Disteldorf, Dissertation, Universität Saarbrücken 1974.
[17] U. Eckstein, Dissertation, Universität Saarbrücken 1973.
[18] M. Regitz, W. Disteldorf, U. Eckstein u. B. Weber, Tetrahedron Lett. 1972, 3979.
[19] M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz u. A. Liedhegener, Tetrahedron Lett. 1968, 3171.
[20] M. Regitz u. W. Bartz, Chem. Ber. 103, 1477 (1970).
[21] Zur allgemeinen Carbenreakтивität s. a) W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1971, 2. Aufl.; b) M. Jones u. R. A. Moss: Carbenes. Wiley, New York 1973.
[22] M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschütz, Tetrahedron Lett. 1970, 753.
[23] H. Scherer, Dissertation, Universität Saarbrücken 1971.
[24] (44) kann sich, zumindest teilweise, auch durch direkte Insertion in eine CH-Bindung bilden.
[25] D. Seyferth u. R. S. Marmor, Tetrahedron Lett. 1970, 2493.
[26] D. Seyferth, P. Hilbert u. R. S. Marmor, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4812 (1967).
[27] H. Eckes, Dissertation, Universität Saarbrücken 1974.
[28] H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer u. T. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 563 (1971).
[29] G. Maas, K. Fischer u. M. Regitz, Acta Crystallogr. 30, 1140 (1974).
[30] G. Maas, K. Fischer u. M. Regitz, Acta Crystallogr. B 30, 2853 (1974).
[31] Übersicht: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 105ff.
[32] Das Cyclopropanierungsprodukt von Benzol mit Dimethoxyphosphorylcarenen liegt auch bei tiefen Temperaturen nur in der Cycloheptatrienform vor: B. Weber, Dissertation, Universität Saarbrücken voraussichtlich 1975.
[33] Bei Dimethyl-7-phenylnorcaradien-7-phosphonat ist eine solche Reaktion bekannt: s. [23].
[34] J. A. Berson, Accounts Chem. Res. 1, 152 (1968).
[35] N. Trong Anh: Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 80.
[36] Siehe [35], S. 46.
[37] Analoge Reaktion von Diphenylcarbenen: W. J. Baron, M. E. Hendrick u. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6286 (1973).
[38] A. Hartmann u. M. Regitz, Phosphorus 5, 21 (1974).
[39] H. Heydt, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1972; das Valenztautomeriegleichgewicht ist über einen weiten Temperaturbereich völlig zugunsten der Cycloheptatrienform verschoben.
[40] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974); J. Wiseman u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4262 (1974).
[41] M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz u. H. Eckes, Chem. Ber. 104, 2177 (1971).
[42] U. Felcht, Dissertation, Universität Kaiserslautern, voraussichtlich 1975.
[43] Versuche zur Isolierung oder zum spektroskopischen Nachweis des Heterocumulens (86) blieben bisher erfolglos.
[44] Mechanismus und Begriffsbestimmung: L. Horner u. H. Schwarz, Liebigs Ann. Chem. 747, 1 bzw. 21 (1971).
[45] Beziiglich Wertigkeit und Koordinationszahl ergibt sich die gleiche Problematik wie bei den Methylenphosphoraniden.
[46] M. Regitz, H. Scherer, W. Illger u. H. Eckes, Angew. Chem. 85, 1115 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1010 (1973).
[47] H. Staudinger u. R. Endle, Liebigs Ann. Chem. 401, 263 (1913).
[48] W. Illger, Dissertation, Universität Saarbrücken 1974.
[49] A. Hartmann, W. Welter u. M. Regitz, Tetrahedron Lett. 1974, 1825.
[50] Siehe hierzu L. Schrader u. W. Hartmann, Tetrahedron Lett. 1973, 3995.
[51] Siehe hierzu [21b], S. 337.
[52] H. Heydt, Dissertation, Universität Kaiserslautern, voraussichtlich 1975.
[53] Vergleichbare Reaktion von 2-Diazopropan mit Carbonylcyclopropanen: M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, Tetrahedron Lett. 1969, 2659.