

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -7.60$  ppm (s); IR: 1769, 1651, 1629 cm<sup>-1</sup> (CO)], das sich mit Benzyliden-triphenylphosphoran zu (6), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, [Fp = 192 °C; <sup>31</sup>P-NMR<sup>[5]</sup> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.43$  ppm] umsetzt. Mit Methanol reagiert (4a) unter Ringöffnung zum Bisylid (9)<sup>[9]</sup> [Fp = 247 °C; Ausb. 79 %], dessen beide Ylidfunktionen verschieden reaktiv sind. (9) wird von Wasser zum Acetylmethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (10)<sup>[10]</sup> verseift und reagiert mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum Phosphoran (11) (R = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [Fp = 205 °C; Ausb. 69 %].

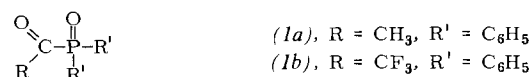
Eingegangen am 3. Februar 1977 [Z 676]

- [1] Kristallstruktur von (1a): J. J. Daly, P. Wheatley, J. Chem. Soc. A 1966, 1703; von (1b): H. Burzlaff, E. Wilhelm, H. J. Bestmann, Chem. Ber., im Druck.
- [2] R. Gompper, G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968); R. Gompper, S. Mensch, G. Seybold, ibid. 87, 711 (1975) bzw. 14, 704 (1975); R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H.-U. Wagner, Tetrahedron 32, 629 (1976) und dort zitierte Literatur.
- [3] Vgl. L. Ghosez, M. J. O'Donnel in Marchand, Lehr: Pericyclic Reactions, Vol. II. Academic Press, New York 1977, im Druck.
- [4] Wir geben im Formelbild für die Verbindungen (3) und (5)–(11) die Betainform an, der nach IR-spektroskopischen Befunden unter den möglichen mesomeren Formen das größte Gewicht zukommt.
- [5] 100 MHz, PFT-Technik, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard.
- [6] Vgl. H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- [7] a) G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); H. J. Bestmann, R. Besold, D. Sandmeier, Tetrahedron Lett. 1975, 2293; b) H. J. Bestmann, G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 473 (1974).
- [8] a) Zur Hydrolyse von Phosphoryliden vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 583, 645, 830 (1965); b) H. J. Bestmann, L. Kisielowski, W. Distler, ibid. 88, 297 (1976) bzw. 15, 298 (1976).
- [9] P. A. Chopard, J. Org. Chem. 31, 107 (1966).
- [10] G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961).

## Synthese von Acyldiarylphosphanoxiden – Schlüsselverbindungen bei der Oxidation von Acyldiarylphosphanen mit molekularem Sauerstoff<sup>[\*\*]</sup>

Von Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert, Hans Lesiecki und Gottfried Vordermaier<sup>[\*]</sup>

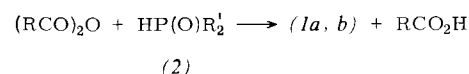
Bei der langsamen Oxidation der Acylphosphane RC(O)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> unter rigorosem Wasserausschluß konnten wir erstmals die bisher nur postulierten<sup>[1]</sup> oder ungenügend beschriebenen<sup>[2]</sup> Acyldiarylphosphanoxide (1) isolieren.



Im Gegensatz zu den bereits bekannten, relativ stabilen Acyl-phosphonaten und -dialkylphosphanoxiden<sup>[2]</sup> sind die Verbindungen (1) extrem empfindlich gegenüber Nucleophilen, speziell Wasser. (1a) und (1b), die sich durch geringe Mengen (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)O stabilisieren lassen, erhält man auch nach

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H.-D. Ebert, Dipl.-Chem. H. Lesiecki, Dipl.-Chem. G. Vordermaier  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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



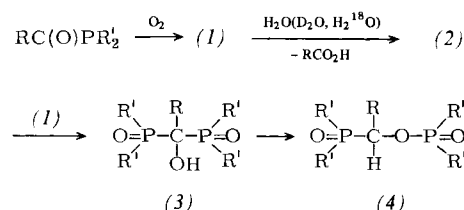
als farblose, oberhalb 120 bzw. 80 °C unter CO-Abspaltung zersetzliche Öle. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR- (Phase: Film), <sup>31</sup>P-NMR- (in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) und Massenspektren charakterisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. IR- [cm<sup>-1</sup>], <sup>31</sup>P-NMR- (rel. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) und MS-Daten der Acyldiarylphosphanoxide (1).

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	m/e (M <sup>+</sup> )
(1a)	1720 st	1200 sst	-21.1	244
(1b)	1781 sst	1215 sst	-30.4	298
		[+ $\nu(\text{CF}_3)$ ]		

Im Vergleich mit den Acyldiarylphosphanen RC(O)PR'<sub>2</sub> ist  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei (1) um ca. 45 [(a)] bzw. 80 cm<sup>-1</sup> [(b)] kürzerwellig verschoben. In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren erscheint wie bei CH<sub>3</sub>C(O)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta = -16.6$  ppm; CCl<sub>4</sub>) jeweils nur ein Singulett, im Spektrum von CF<sub>3</sub>C(O)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> hingegen ein Quartett bei  $\delta = -17.6$  ppm (J<sub>PCCF</sub> = 16 Hz).

Durch die Isolierung der Phosphanoxide (1) konnte nunmehr der Reaktionsablauf der Oxidation von Acyldiarylphosphanen<sup>[3]</sup> zu [1-Diarylphosphoryl-1-H-(perfluor)alkyl]-diarylphosphinaten (4) vollständig aufgeklärt werden:



Das primär entstehende Acylphosphanoxid (1) wird sehr leicht zu Phosphanoxid (2) und freier Säure RCO<sub>2</sub>H hydrolysiert. Mit überschüssigem (1) reagiert (2) zum Alkohol (3), der sich irreversibel in das thermodynamisch stabilere Phosphinat (4) umlagert. Das Wasserstoffatom in (2), (3) sowie am Chiralitätszentrum von (4) kann bei Verwendung von D<sub>2</sub>O quantitativ durch Deuterium ausgetauscht werden. Mit H<sub>2</sub><sup>18</sup>O läßt sich zeigen, daß sich das <sup>18</sup>O-Isotop nach dem Umwandlungsschritt (1) → (2) erwartungsgemäß in der Carbonsäure befindet. Die bei der Oxidation von CF<sub>3</sub>C(O)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> früher<sup>[4]</sup> beobachtete Eliminierung von CO<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>H ist auf eine Konkurrenzreaktion zurückzuführen, die bei raschem Einleiten von O<sub>2</sub> in eine Etherlösung der Acylphosphane in den Vordergrund tritt.

### Arbeitsvorschrift

(1a, b): Das Reaktionsgefäß wird zur Hydrophobierung der Oberfläche mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl vorbehandelt. Man löst 16 mmol Acyldiphenylphosphan in 50 ml Diethylether und leitet getrockneten Sauerstoff bis zur Entfärbung der Lösung ein. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt (1a, b) in quantitativer Ausbeute zurück.

(3a, b): Zu 10 mmol (1a) oder (1b) in 100 ml wasserfreiem Diethylether gibt man bei Raumtemperatur 100 ml einer 5 mmol Wasser (D<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) enthaltenden Etherlösung.

Nach wenigen Minuten scheidet sich (3a, b) als farbloser Niederschlag ab, wird filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 85 %.

Eingegangen am 3. Februar 1977 [Z 668]

- [1] D. J. H. Smith, S. Trippett, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 963; P. Sartori, R. H. Hochleitner, G. Hägele, Z. Naturforsch. 31b, 76 (1976).

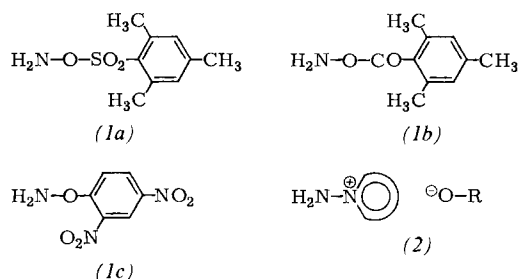
- [2] A. N. Pudovik, T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 190, 1121 (1970); Chem. Abstr. 72, 132877n (1970); E. A. Ishmaeva, M. G. Zimin, R. M. Galeeva, A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 538; Chem. Abstr. 75, 76925z (1971).  
[3] E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).  
[4] E. Lindner, H.-D. Ebert, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 565 (1971).

## RUNDSCHAU

### Reviews

#### Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**O-Mesitylensulfonylhydroxylamin (1a) und verwandte Aminierungsreagentien** wie (1b) und (1c) behandeln Y. Tamura, J. Minamikawa und M. Ikeda in einer Übersicht. Bei der Reaktion von (1a) mit der  $\text{N}=\text{N}$ -Gruppierung von nucleophilen heteroaromatischen tertiären Aminen entstehen unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten Salze vom Typ (2). Mit tertiären Aminen bilden sich Hydraziniumsalze, während sekundäre Amine weniger glatt reagieren. Anionische N-Systeme wie Amide, Imide und Pyrrole lassen sich mit

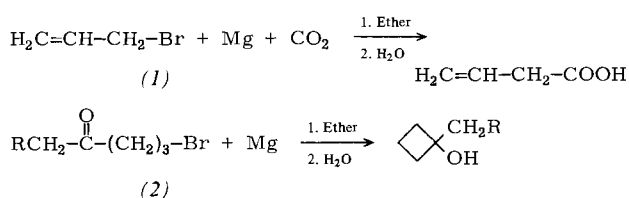


(1) N-aminieren. S-Aminosulfoniumsalze, wertvolle Zwischenprodukte für organische Synthesen, sind gut direkt aus (1a) und Sulfiden zugänglich. Phosphan reagiert mit den O-substituierten Hydroxylaminen (1) zu P-Aminophosphoniumsalzen. Einige Carbanionen werden von (1a) oder (1c) zu primären Aminen aminiert. Bei Reaktionen mit Elektrophilen geben Aldehyde und Ketone die O-substituierten Oxaime, die zur Charakterisierung und für weitere Umsetzungen dienen können. Schiff-Basen bilden mit (1a) Diaziridine, Acylierungsreagentien stabile N-Acyl-Derivate, Organoborane primäre Amine. [O-Mesitylensulfonylhydroxylamine and Related Compounds—Powerful Aminating Reagents. Synthesis 1977, 1—17; 107 Zitate]

[Rd 934 -M]

**Die Barbier-Reaktion – eine einstufige Alternative für Synthesen über Organomagnesiumverbindungen** – besprechen C. Blomberg und F. A. Hartog. Die Reaktion besteht (im Unterschied zur zweistufigen Grignard-Reaktion) in der Umsetzung organischer Halogenide mit Mg, in manchen Fällen auch mit Zn, Ca oder Li, in Gegenwart eines Substrats in einem geeigneten Solvens. Manchmal ist die Barbier-Reaktion der Grignard-Reaktion überlegen, z. B. bei Allylhalogeniden (1). Sie bilden

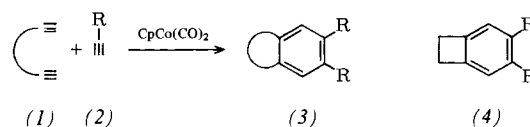
mit  $\text{CO}_2$  in Ether (vorteilhaft unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen) Carbonsäuren, mit Aldehyden und Ketonen sekundäre bzw. tertiäre Alkohole. Andere aliphatische Halogenide, z. B. (substituierte) 1-Brom-4-pentanone (2), 5-Iodpentannitrile und 6-Iodhexannitrile, sind ebenfalls einsetzbar, wobei Cyclobutanol, Cyclopentanone bzw. Cyclohexanon entstehen.



Ebenso lassen sich Benzylhalogenide der Barbier-Reaktion unterwerfen. Diiodmethan bildet mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Mg-Amalgam ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexanon  $\rightarrow$  Methylcyclohexan, p-Chlorbenzaldehyd  $\rightarrow$  p-Chlorstyrol. Spirosilane sind durch Reaktion von Butadien mit Mg und einem Halogensilan herstellbar. [The Barbier Reaction—A One-Step Alternative for Syntheses via Organomagnesium Compounds. Synthesis 1977, 18–30; 80 Zitate]

[Rd 935 -M]

**Übergangsmetall-katalysierte Cyclisierungen von Acetylenen** sind das Thema einer Übersicht von K. P. C. Vollhardt. Nach dem Schema (1)+(2) $\rightarrow$ (3) lassen sich z. B. Indane und Tetraline aus 1,6-Heptadienen bzw. 1,7-Octadienen und Monoacetylenen synthetisieren. Als Katalysator hat sich  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  bewährt. Außerdem sind nach diesem Schema stark



gespannte Moleküle vom Typ (4), Anthrachinone etc. zugänglich. Aus (2),  $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , erhält man trimethylsilyl-substituierte Produkte (3) und (4), die zu zahlreichen Verbindungen umgesetzt werden können. Polycyclen und Heterocyclen sind ebenfalls durch Cooligomerisierung aus (1) und (2) zu erhalten. [Transition-Metal-Catalyzed Acetylene Cyclizations in Organic Synthesis. Acc. Chem. Res. 10, 1–8 (1977); 54 Zitate]

[Rd 936 -L]

**Neuere Entwicklungen der heterogenen Katalyse, speziell der Katalyse durch Metalle**, faßt J. H. Sinfelt zusammen. Zuerst werden Fortschritte bei der Charakterisierung des Dispersionsgrades eines Metallkatalysators auf einem Trägermaterial besprochen, danach wird die katalytische Aktivität eines Me-