

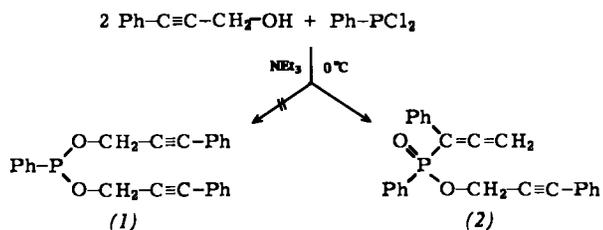
tometer, $CuK\alpha$, $2\theta_{max}=114^\circ$), davon 1894 als beobachtet gewertet. Strukturprogramm MULTAN 77, Verfeinerung mit X-RAY 72, $R=0.05$ [P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J. P. Declercq, MULTAN 77, a System of Computer Programmes for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York (U.K.) und Louvain-la-Neuve (Belgium), 1977; J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson, S. R. Hall, X-ray System. Techn. Rep. TR-192, Computer Science Center, University of Maryland, 1972].

- [7] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, E. R. Talaty, A. E. Dupuy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 43.
 [8] K. Peters, H. G. von Schnering, Chem. Ber. 109, 1384 (1976).
 [9] G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, G. S. D. King, J. Briers, J. Org. Chem. 41, 3403 (1976).

Intramolekulare Cycloaddition eines „P=O-aktivierten“ Acetylen-Allen-Derivats^[**]

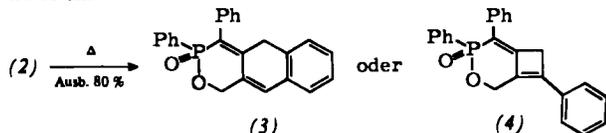
Von Werner Winter, Albert Scheller, Thomas Butters und Walter Holweger^[*]

Beim Versuch, aus 3-Phenyl-2-propin-1-ol und Dichlor(phenyl)phosphan den Phosphonigsäureester (1) darzustellen, erhielten wir statt des gewünschten Produkts den Phosphinsäureester (2) [säulenchromatographische Reinigung, Ausbeute 65%, gelbliches Öl; IR: 2250 (C≡C-Valenz), 1950 und 1920 (typisch für Allene), 1220 (P=O), 1020 cm^{-1} (P—O—C); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -32.5$ (H_3PO_4 ext., CH_2Cl_2 , 36.43 MHz); 1H -NMR: $\delta = 7.1-8.0$ (m, 15 arom. H), 5.03 (d, $J_{PH}=21$ Hz, P—OCH₂), 5.00 (s, =C=CH₂); MS: $m/e = 370$ (M^+)].



Wie frühere Beispiele gezeigt haben, bilden Phosphor(III)-halogenide mit α -Hydroxyacetylenen allenische Phosphanoxide über einen nucleophilen Angriff des Phosphors an der Dreifachbindung und anschließende Propargylumlagerung^[1]; analog dazu kann die Entstehung von (2) erklärt werden.

Der Phosphinsäureester (2) ist schon bei Raumtemperatur unbeständig und wandelt sich während einiger Tage in ein gelbes, stark fluoreszierendes kristallines Isomer um. In siedendem Toluol ist diese Reaktion bereits nach 1 h beendet. Aus den spektroskopischen Daten lassen sich für die neue Verbindung [Fp = 215°C; IR: 1195 cm^{-1} (P=O), keine Allen- und Acetylen-Banden; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -21.4$ (H_3PO_4 ext., CH_2Cl_2); 1H -NMR: $\delta = 3.70$ (m, —CH₂—), 5.20 (m, P—OCH₂), 7.2–8.0 (m, 15 arom. H); ^{13}C -NMR: $\delta = 37.4$ (d, —CH₂—, $^3J_{PC} \approx 12$ Hz), 63.2 (d, P—OCH₂, $^2J_{PC} \approx 8$ Hz), 127–132 (m, arom. C), TMS int.] die Strukturen (3) oder (4) ableiten.



[*] Dr. W. Winter [°], Dr. A. Scheller, cand. chem. T. Butters, cand. chem. W. Holweger
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[°] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Auf das Vorliegen eines *s-trans*-1,4-Diphenylbutadien-Strukturelements deutet vor allem das UV-Absorptionsmaximum hin (335 nm, $\log \epsilon = 4.32$, EtOH), das nach den Woodward-Fieser-Regeln^[2] sowohl für (3) als auch für (4) zu 329 nm berechnet wird. Erst die Röntgen-Strukturanalyse^[3] der gelben Kristalle ermöglichte die Entscheidung zugunsten von (4) (vgl. Abb. 1).

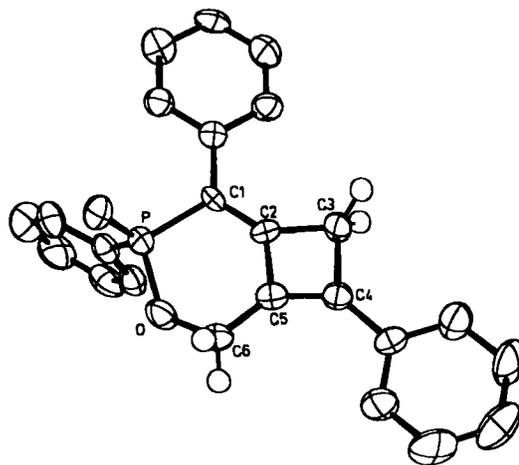
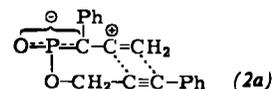


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Cycloadditionsprodukts (4); die Wasserstoffatome der Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. Die Bindungslängen im bicyclischen Gerüst betragen: P—C1 1.802(6), P—O 1.605(5), C1—C2 1.35(1), C2—C3 1.54(1), C3—C4 1.55(1), C4—C5 1.36(1), C5—C6 1.48(1), C5—C2 1.46(1) und C6—O 1.49(1) Å.

Die Bildung des 4-Oxo-4,5,8-triphenyl-3,4λ⁵-oxaphosphabicyclo[4.2.0]octa-5,8-diens (4) ist unseres Wissens das erste Beispiel einer spontan verlaufenden Cycloaddition von nicht perhalogenierten Acetylen-Allen-Komponenten und erinnert an die Cycloaddition von Ketenen mit Olefinen^[4].

Daß es sich bei der Reaktion (2) → (4) wahrscheinlich um einen [2_s+2_s]-Synchronprozeß handelt, führen wir auf folgende Befunde zurück: a) der Reaktionsablauf ist weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, b) die Bindungsverhältnisse im Allen-Teil von (2) erscheinen denen der aktiven Vinylium-Form der Ketene^[5] ähnlich, wenn man eine „P=O-aktivierte“ Grenzstruktur (2a) annimmt



und c) im Edukt (2) sind die sterischen Voraussetzungen für eine orthogonale Annäherung der terminalen Allen-Doppelbindung an die Dreifachbindung optimal erfüllt.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 897]

CAS-Registry-Nummern:
 PhC≡CCH₂OH: 1504-58-1 / PhPCl₂: 644-97-3 / (2): 65465-75-0 /
 (3): 65465-76-1 / (4): 65465-77-2.

- [1] Vgl. H. G. Viehe: The Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker, New York 1969, S. 388 ff.
 [2] R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 64, 72, 76 (1942); L. F. Fieser, M. Fieser, S. Rajagopalan, J. Org. Chem. 13, 800 (1948).
 [3] Monoklin, Raumgruppe C2/c; a = 27.11, b = 7.45, c = 18.65 Å, β = 90.81°; Z = 8; 1408 symmetrieunabhängige Reflexe [I ≥ 2σ(I)], Nonius CAD-4, MoK_α-Graphitmonochromator; Lösung: direkte Methoden (Programmsystem von G. M. Sheldrick, Cambridge); Verfeinerung: R = 0.069 (P, O, C anisotrop).
 [4] Vgl. D. Seebach in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. IV/4. Thieme, Stuttgart 1971, S. 136.
 [5] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).