

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XXXII^{1,2}

Manfred Dankowski^a, Klaus Praefcke^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin 12, Deutschland

To cite this Article Dankowski, Manfred and Praefcke, Klaus(1980) 'ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XXXII^{1,2}', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 1, 105 — 108

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078170

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078170>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XXXII^{1,2}

Beitrag über Photoreaktionen von Aroyl-diphenylphosphinen in Lösung

MANFRED DANKOWSKI und KLAUS PRAEFCKE

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12, Deutschland.*

(Received May 28, 1979)

Es werden drei neue Beispiele zu Photoreaktionen von Aroyl-diphenylphosphinen beschrieben, die sowohl unter α -Spaltung als auch 1,2-Sauerstoff-Transfer aus der Carbonylgruppe auf den Phosphor verlaufen. Beide Reaktionen finden auch im Massenspektrometer statt.

Three new examples to photoreactions of aroyl diphenyl phosphines which undergo α -cleavage as well as 1,2-oxygen transfer from the carbonyl group onto the phosphorous atom are described. Both reactions also occur in the mass spectrometer.

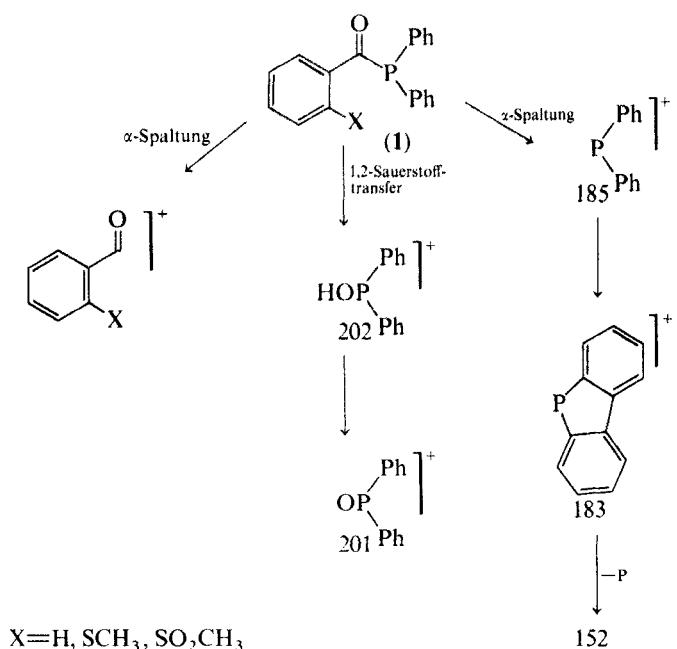
EINLEITUNG

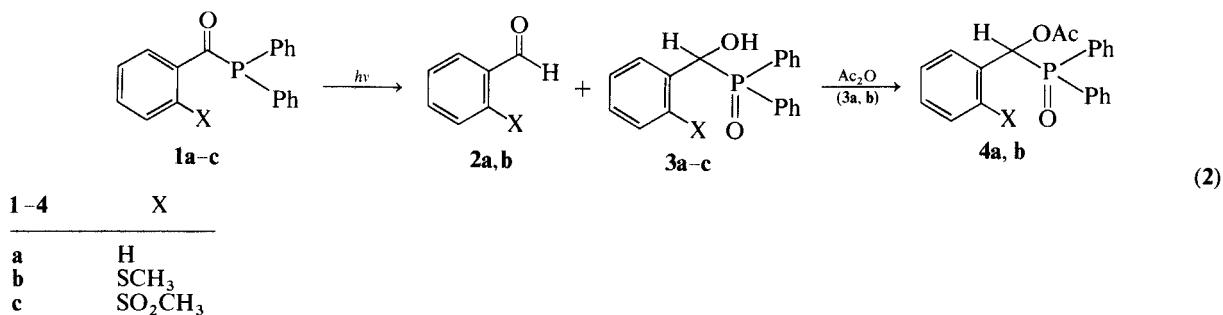
Kürzlich haben wir erstmalig die Photoreaktion eines 2-substituierten Aroyldiphenylphosphins beschrieben.² In der vorliegenden Arbeit werden weitere Beispiele dieser neuen Photoreaktion mitgeteilt. Die massenspektrometrische Untersuchung der Ausgangsverbindungen **1a-c**, die nach bekannter Vorschrift^{2,3} synthetisiert worden sind,

liefert ein Ergebnis, das mit der Untersuchung der Photoprodukte korreliert.

ERGEBNISSE

Die massenspektrometrischen Untersuchungen ergeben neben der erwarteten α -Spaltung einen elektronenstoßinduzierten 1,2-Sauerstofftransfer (Schema 1). Diese Beobachtung konnte bei den





bisher massenspektrometrisch analysierten ortho-substituierten Aroyl-diphenylphosphinen^{2,3a} nicht gemacht werden.

Die Aroyl-diphenylphosphine **1a-c** ergeben in zwei Fällen bei der UV-Bestrahlung infolge α -Spaltung und Wasserstoffabstraktion,⁴ die Aldehyde **2**. Des weiteren werden aus **1a-c** die entsprechenden Phosphinoxide **3** isoliert, deren Strukturzuordnung ebenso wie die ihrer in hohen Ausbeuten mit Essigäureanhydrid erhaltenen Acetyl-Derivate **4** (Schema 2) auf elementaranalytischen und unterschiedlichen spektroskopischen Daten beruht.

Entsprechend den Ergebnissen unserer letzten Arbeit² werden bei den UV-Bestrahlungen von **1** keine entsprechend 2,2'-disubstituierten Benzile bzw. das Tetraphenyldiphosphin als denkbare Dimerisationsprodukte der durch α -Spaltung von **1** gebildeten Radikale isoliert. In einem Fall wird in sehr geringer Ausbeute Diphenyl erhalten.

Die Ergebnisse der UV-Bestrahlungen von **1** in Benzol zeigen, daß Substituenten in 2-Stellung keinen grundsätzlichen Einfluß auf die erzielbaren Ausbeuten der α -Hydroxy-phosphinoxide **3** ausüben. Entsprechend der letzten Arbeit² erklären wir die Bildung von **3** durch gleichartigen photoinduzierten 1,2-Transfer des Sauerstoffs vom Carbonyl-C-Atom in **1** auf das Phosphoratom. Die Herkunft des für die Stoffbilanz erforderlichen Wassers, das möglicherweise erst bei der Aufarbeitung der bestrahlten Lösungen aufgenommen wird, ist derzeit noch ungeklärt.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, danken wir für finanzielle Unterstützung. *M. Dankowski* dankt der

Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt/Main, für ein Stipendium.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Beckman IR 9.—Massenspektren: Varian CH 7, MAT 311 A oder MAT 711/Spektrosystem 100 MS, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle ca. 220°C, direkte Probenzufuhr, Angabe der Verdampfungstemperatur in Klammern. 1 H-NMR-Spektren: EM 390, oder Bruker WH 270; 13 C-NMR-Spektrum; Varian CFT 20 Impulsspektrometer, für beide Tetramethylsilan als inneren Standard; 31 P-NMR-Spektren: Bruker SXP, ortho-Phosphorsäure als externen Standard.—Schmelzpunkte: Büchi SMP 20, unkorrigiert. —Die Elementaranalysen verdanken wir Frau Dr. *U. Faass* in unserem Institut. Die beschriebenen Säulenchromatographien erfolgten in einer Säule mit einem Innendurchmesser von 24 mm. Das handelsübliche Kieselgel hatte eine Korngröße von 0.15 bis 0.30 mm.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Aroyl-diphenylphosphine **1a-c** werden analog bekannter Vorschriften^{2,3a,b} hergestellt. Das hierzu benötigte Trimethylsilyl-diphenylphosphin wird über einen Silyl-Grignard⁵ gewonnen. Bei diesen Synthesen ist Feuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen und es wird unter einer nachgetrockneten Reinst-Argon-Atmosphäre gearbeitet.

α -Oxo-phenylmethan-diphenylphosphin (1a): Nach 4 h Rühren in Hexan (abs.) erhält man in einem 0.04 M Ansatz aus Benzoylchlorid und Trimethylsilyl-diphenylphosphin⁵ 11.0 g (95%) **1a**. Schmp. 79° (aus 80 proz. Ethanol) (Lit.⁶: Schmp. 81°C); 31 P-NMR (CDCl₃): δ = 12.7; MS (Raumtemp.): m/e 290 (10%, M⁺), 202 (7%, C₁₂H₁₁OP), 201 (13%, C₁₂H₁₀OP), 185 (2%, C₁₂H₁₀P), 183 (12%, C₁₂H₈P), 152 (<1%, C₁₂H₈), 108 (10%, C₆H₄S), 105 (100%, C₇H₅O).

[2-Methylthio- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (1b): Nach Rühren in Ether (abs.) erhält man in einem 0.04 M Ansatz aus 2-Methylthio-benzoylchlorid und Trimethylsilyl-diphenylphosphin⁵ 5.4 g (40%) **1b**. Schmp. 85–87°C (aus 80 proz. Ethanol); —IR (CHCl₃): 1640 cm⁻¹ (CO); 1 H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s; 3H, SCH₃), 6.90–7.60 (m; 14 H, Aromaten-H); 13 C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 213 (s; CO); 31 P-NMR (CDCl₃): δ = 14.7; —MS (Raumtemp.): kein M⁺, m/e 321 (7.5%, M⁺ – CH₃), 201 (85%, C₁₂H₁₀OP), 185

(15%, $C_{12}H_{10}P$), 183 (20%, $C_{12}H_8P$), 151 (100%, C_8H_7OS), 122 (95%, $M^+ - C_{12}H_{11}PO$), 107 (45%, C_6H_4P).

$C_{20}H_{17}OPS$ (336.4)	Ber. C 71.41	H 5.09
	Gef. C 71.04	H 5.39

[2-Methylsulfonyl- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (1c): Analog vorstehender Vorschrift erhält man in 0.04 M Ansatz aus 2-Methylsulfonyl-benzoylchlorid und Trimethylsilyldiphenylphosphin⁵ 13.7 g (93%) 1c, Schmp. 128–130°C (aus 80 proz. Ethanol) (Lit.^{3a}; Schmp. 129–131°C); ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 22.7$ [Lit.^{3a}; ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 23.6$]; $-MS$ (Raumtemp.): kein M^+ , m/e 202 (4%, $C_{12}H_{11}OP$), 201 (8%, $C_{12}H_{10}OP$), 185 (9%, $C_{12}H_{10}P$), 183 (100%, $C_{12}H_8P$ oder $C_8H_7O_3S$), 167 (13%, $C_8H_7O_2S$), 152 (8%, $C_7H_4O_2S$ oder $C_{12}H_8$), 108 (42%, C_6H_4S).

UV-Bestrahlungen, Aufarbeiten der Reaktionslösungen, sowie Charakterisierung der Photo- und deren Folgeprodukte: 0.01 mol der Aroyl-diphenylphosphine 1a–c werden in 1000 ml Benzol (reinst, der Firma E. Merck, Darmstadt, über Natrium fraktioniert destilliert) gelöst, die Lösungen vor Bestrahlungsbeginn 30 min mit Reinststickstoff gespült und mit einer UV-Lampe des Typs ACE Hanovia (450 W) durch einen wassergekühlten Lampentauchschauch (Temp.: ca. 22°C) aus Quarz unter stationärer Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird durch DC kontrolliert. Nach Bestrahlungsende wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum unter Erwärmen abgedampft und der Rückstand an 375 g Kieselgel chromatographiert unter Elution mit Essigester bzw. Benzin (30–70°C) unter steigender Konzentration von Aceton. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die umgesetzten Molmengen des Ausgangsmaterials. Die Identifizierung bekannter Substanzen erfolgt durch Vergleich ihrer physikalischen Daten mit denen authentischer Verbindungen.

UV-Bestrahlung von α -Oxo-phenylmethan-diphenylphosphin (1a): Nach 160 h Bestrahlungsdauer und SC unter Elution mit Benzin (30–70°C)/Aceton werden erhalten: 16 mg Diphenyl; 673 mg (63%) Benzaldehyd (2a); 641 mg (21%) α -Hydroxy-phenylmethan-diphenylphosphinoxid (3a). Schmp. 174–175°C (aus Toluol) (Lit.⁷; Schmp. 178–179.5°C); $-IR$ (KBr): 3420 cm^{-1} (OH); $-^1H$ -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 5.77$ (d, $J \sim 13$ Hz; 1 H, tert.-H), 7.17–8.05 (m; 15 H, Aromaten-H); $-MS$ (90°C): m/e 308 (2%, M^+), 202 (100%, $C_{12}H_{11}OP$), 201 (91%, $C_{12}H_{10}OP$), 183 (18%, $C_{12}H_8P$), 155 (16%, $C_7H_8O_2P$), 125 (10%, C_6H_6OP), 124 (24%, C_6H_5OP), 106 (30%, $M^+ - C_{12}H_{11}OP$), 105 (26%, C_7H_5O).

$C_{19}H_{17}O_2P$ (308.3)	Ber. C 74.02	H 5.56
	Gef. C 73.80	H 5.49

UV-Bestrahlung von [2-Methylthio- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (1b): Nach 120 h Bestrahlungsdauer und SC unter Elution mit Essigester/Aceton werden erhalten: 148 mg (4.4%) Ausgangssubstanz 1b; 238 mg (16%) 2-Methylthio-benzaldehyd (2b); 476 mg (14%) [2-Methylthio- α -hydroxy-phenylmethan]-diphenyl-phosphinoxid (3b). Schmp. 155–157°C (aus Essigester/Aceton); $-IR$ ($CHCl_3$): 3360 cm^{-1} (OH); $-^1H$ -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 2.35$ (s; 3 H, SO_2CH_3), 6.17 (d, $J \sim 5$ Hz; 1 H, tert.-H), 6.80–7.90 (m; 14 H, Aromaten-H); $-MS$ (160°C): kein M^+ , m/e 291 (1%, $M^+ - CH_3OS$), 202 (26%, $C_{12}H_{11}OP$), 201 (63%, $C_{12}H_{10}OP$), 183 (16%, $C_{12}H_8P$),

152 (26%, $M^+ - C_{12}H_{11}OP$), 137 (11%, $M^+ - C_{13}H_{14}OP$), 124 (28%, C_6H_5OP), 77 (100%, C_6H_5).

$C_{20}H_{19}O_2PS$ (354.4)	Ber. C 67.78	H 5.40
	Gef. C 67.96	H 5.49

UV-Bestrahlung von [2-Methylsulfonyl- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (1c): Nach 120 h Bestrahlungsdauer und SC unter Elution mit Essigester/Aceton werden erhalten: 1244 mg (34%) Ausgangssubstanz 1c; 283 mg (11%) [2-Methylsulfonyl- α -hydroxy-phenylmethan]-diphenylphosphinoxid (3c). Schmp. 198–200°C (aus Essigester/Aceton); $-IR$ (KBr): 3400 cm^{-1} (OH); $-^1H$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.37$ (s; 3 H, SO_2CH_3), 6.67–8.20 (m; 15 H, Aromaten-H und tert.-H); $-MS$ (217°C): kein M^+ , m/e 202 (37%, $C_{12}H_{11}OP$), 201 (52%, $C_{12}H_{10}OP$), 183 (12%, $C_{12}H_8P$), 152 (7%, $M^+ - C_{12}H_{11}O_3P$), 124 (23%, C_6H_5OP), 104 (15%, C_7H_4O), 77 (100%, C_6H_5).

$C_{20}H_{19}O_4PS$ (386.4)	Ber. C 62.17	H 4.96
	Gef. C 62.27	H 4.87

α -Acetoxy-phenylmethan-diphenylphosphinoxid (4a): 58 mg (0.188 mmol) (3a) werden nach bekannter Methode⁸ mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Ausbeute: 37 mg (56%) (4a). Schmp. 171–173°C [repr., aus Ethanol/Wasser, nach 30 h Trocknen bei Raumtemp./0.5 Torr und Abkühlen der zunächst bei 141–143°C schmelzenden Probe, wobei eine farblose Flüssigkeit (Lösungsmittel?) abdestillierte] (Lit.^{9a}; Schmp. 175°C) (Lit.^{9b}; Schmp. 172–173°C); $-IR$ ($CHCl_3$): 1755 cm^{-1} (CO) als einzige Bande im Bereich 1600–2300 cm^{-1} einer nicht erhitzen Probe [Lit.^{9b}; IR (KBr): 1751 cm^{-1} (CO)]; $-^1H$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.98$ (s; 3 H, CH_3), 6.87 (d, $J \sim 5$ Hz; 1 H, tert.-H), 7.20–8.07 (m; 15 H, Aromaten-H) [Lit.^{9b}; 1H -NMR: $\delta = 6.8$ ($J_{PCH} = 4.5$ Hz, tert.-H)]; $-MS$ (80°C): kein M^+ , m/e 349 (<1%, $M^+ - H$), 244 (6%, $M^+ - C_7H_6O$), 201 (42%, $C_{12}H_{10}OP$), 155 (57%, $C_7H_8O_2P$), 85 (100%, $M^+ - C_{17}H_{14}OP$).

$C_{21}H_{19}O_3P$ (350.4)	Ber. C 71.99	H 5.46
	Gef. C 71.66	H 5.72

[2-Methylthio- α -acetoxy-phenylmethan]-diphenylphosphinoxid (4b): Analog der Acetylierung von (3a) werden 64 mg (0.172 mmol) (3b) umgesetzt. Ausbeute an (4b) quantitativ. Schmp. 125–126°C (aus Methylenchlorid). $-IR$ ($CHCl_3$): 1745 cm^{-1} (CO); $-^1H$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.95$ (s; 3 H, CH_3), 2.28 (s; 3 H, SCH_3), 6.73–8.20 (m; 15 H, Aromaten-H und tert.-H); $-MS$ (95°C): kein M^+ , m/e 349 (13%, $M^+ - CH_3S$), 202 (100%, $C_{12}H_{11}OP$), 201 (17%, $C_{12}H_{10}OP$).

$C_{22}H_{21}O_3PS$ (396.4)	Ber. C 66.65	H 5.34
	Gef. C 66.68	H 5.29

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. Als XXXI. Mitteilung gilt: K. Praefcke und U. Schulze, *J. Organometal. Chem.*, Hm Druck.
2. Gilt gleichzeitig als IV. Mitteilung aus der Reihe: Organische Phosphorverbindungen; III. Mitteilung: M. Dankowski, S. C. Nyburg, K. Praefcke und W. Wong-Ng, *Phosphorus and Sulfur*, zum Druck eingereicht.
3. (a) J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und H. Simon, *Phosphorus* **6**, 247 (1976).
(b) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organometal. Chem.*, **49**, 149 (1973).

4. Die Herkunft des Wasserstoffs haben wir nicht untersucht, vgl. jedoch Lit.² dort Fußnote 11.
5. H. Schumann und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.*, **108**, 2261 (1975).
6. K. Issleib und E. Priebe, *Chem. Ber.*, **92**, 3183 (1959).
7. R. C. Miller, C. D. Miller, W. Rogers, und L. A. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 424 (1957).
8. G. Höfle und W. Steglich, *Chem. Ber.*, **105**, 1368 (1972). G. Höfle und W. Steglich, *Synthesis*, **1972**, 619. H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.*, **84**, 348 (1972), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **11**, 305 (1972).
9. (a) L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel und G. Klahre, *Tetrahedron Lett.*, **1961**, 9.
(b) M. Regitz und W. Anschütz, *Chem. Ber.*, **102**, 2216 (1969).