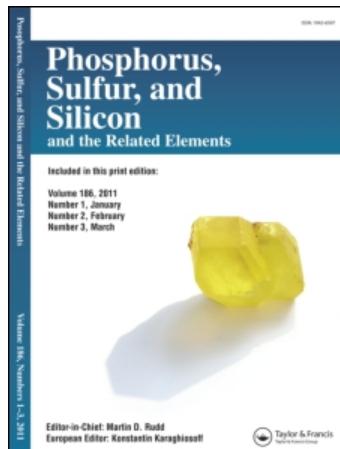


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 120.¹ VERSUCHE ZUM NACHWEIS VON “PHOSPHENEN” AUS GEEIGNETEN PHOSPHINSÄUREDERIVATEN DURCH ELIMINIERUNG

Peter J. Weidert^a; Ekkehard Geyer^a; Leopold Horner^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Weidert, Peter J. , Geyer, Ekkehard and Horner, Leopold(1989) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 120.¹ VERSUCHE ZUM NACHWEIS VON “PHOSPHENEN” AUS GEEIGNETEN PHOSPHINSÄUREDERIVATEN DURCH ELIMINIERUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 45: 1, 55 – 59

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908046076

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908046076>

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.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 120.¹

VERSUCHE ZUM NACHWEIS VON “PHOSPHENEN” AUS GEEIGNETEN PHOSPHINSÄUREDERIVATEN DURCH ELIMINIERUNG

PETER J. WEIDERT,² EKKEHARD GEYER und LEOPOLD HORNER†

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

(Received December, 12, 1988)

Phosphinsäurehalogenide der Struktur C reagieren mit starken Basen in Gegenwart von Carbonylverbindungen im Sinne einer “PO-aktivierten Olefinierung” zu Olefinen ab. Die eventuell als Zwischenprodukte gebildeten Phosphene können weder direkt isoliert noch als Addukte mit Stilben bzw. Cyclopentadien abgefangen werden.

Phosphinic acid halides with the structure C are reacted with strong bases in the presence of carbonyl compounds. The eventually as intermediates formed “phosphenes” lead with carbonyl compounds to olefines following the course of the “PO-activated olefination”. The intermediates don't react with olefines (stilbene or cyclopentadiene) to an isolable adduct.

Key words: Phosphinic acid halides; phosphenes as intermediates; PO-activated olefination; synthesis of olefines.

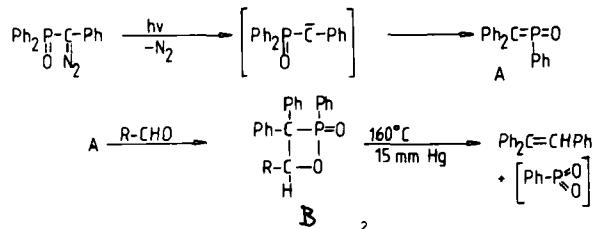
Das Denken in Analogien hat auch auf dem Gebiet der Chemie zu zahlreichen neuen Erkenntnissen geführt. So stellte sich schon frühzeitig die Frage, ob $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungssysteme analog zur C=C-Doppelbindung auch bei P=C-Verbindungen anzutreffen sind. Heute sind dank einer verbesserten experimentellen Methodik zahlreiche Verbindungen mit P=C-Doppelbindungssystemen von $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Typ bekannt.³

Wir haben uns für die Analogie zwischen Ketenen $\text{>} \text{C}=\text{C}=\text{O}$ und Phosphenen $\text{>} \text{C}=\text{P}=\text{O}$ interessiert, eine Stoffklasse, deren vertiefte Kenntnis man insbesondere den Untersuchungen von Regitz und Mitarb. verdankt.⁴ Bei den eigenen Untersuchungen stand die Frage im Vordergrund: können die Phosphene wie Ketene, die durch Abspaltung von HX aus Carbonsäurehalogeniden nach (1) zugänglich sind, analog aus Phosphinsäurehalogeniden nach (2) durch Einwirkung von Basen hergestellt werden?



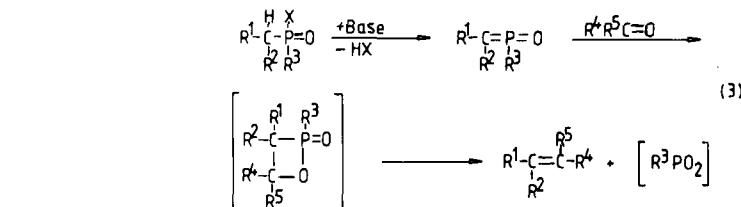
† Meinem Freund, Professor Kurt Issleib, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Regitz und Mitarb. haben gezeigt, daß das durch Photolyse von Diazobenzyl-diphenylphosphinoxid und Umlagerung als Zwischenprodukt entstandene Diphenylmethylen-phenylphosphinoxid A mit Aldehyden unter Bildung von Oxaphosphetanen B abgefangen werden kann. Letzteres wird durch Vakuumpyrolyse unter Cycloreversion gespalten.



Versuche zur Herstellung von Phosphenen nach (2)

Äquimolare Lösungen geeigneter substituierter Phosphinsäurederivate C in Tetrahydrofuran wurden unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß zu einer auf -78°C gekühlten Lösung der ebenfalls in THF gelösten Base gegeben. Zu der orangefarbenen Lösung tropft man nach ca. 10 min. die in THF gelöste Carbonylverbindung zu, worauf die Farbe nach schwach gelb umschlägt. Die nach (3) gebildeten Olefine können durch Chromatographie an Kieselgel und/oder Sublimation analysenrein erhalten werden. Die von Regitz isolierten 1,2- λ^5 -Oxaphosphetane treten bei dieser Arbeitsweise wahrscheinlich nur als Zwischenprodukte auf und können nicht isoliert werden.



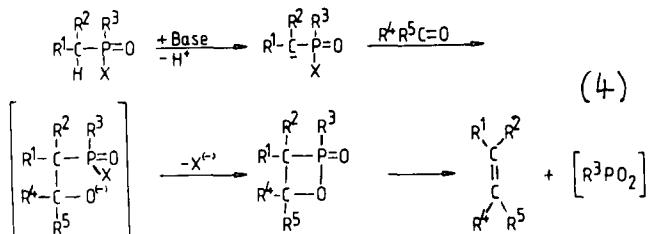
$\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}; \text{Pb}, \text{R}^3 = \text{F},$

$\text{R}^4 = \text{Ph}, 1\text{-Naphthyl}, 9\text{-Phenanthryl}, p\text{-Biphenylyl}; \text{R}^5 = \text{H}, \text{Ph};$

Base: $n\text{-BuLi}/\text{Hexamethyldisilazan}$

X = F, Cl, OEt, Pipridyl

Als mögliche Alternative zur Umsetzung nach (3) wäre ein schrittweiser zur "PO-aktivierten Olefinierung" analogen Reaktionsverlauf nach (4) zu diskutieren:



Versuche, die eventuell gebildeten Phosphene mit Olefinen, z.B. Stilben oder Cyclopentadien, abzufangen, verliefen negativ. Aus Benzhydrylphenylphosphinsäurechlorid und Lithiumbistrimethylsilylamid in Gegenwart von Stilben, bzw. aus Benzylphenylphosphinsäurefluorid und Kalium-*t*-butanolat und Cyclopentadien konnten nach üblicher Aufarbeitung nur die entsprechenden Phosphinsäuren aber keine Addukte isoliert werden.

Zur Klärung der Frage, ob die Base primär das Halogen aus der Halogenphosphorylgruppe verdrängt, haben wir Benzylphenylphosphinsäurefluorid mit Lithium-diisopropylamid allein umgesetzt. Es konnte jedoch kein Benzylphenylphosphinsäureamid nachgewiesen werden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß bei allen von uns durchgeführten Umsetzungen von Phosphinsäurehalogeniden mit Basen in Gegenwart von Carbonylverbindungen die erwarteten Olefine in z.T. respektablen Ausbeuten gebildet wurden, wie die Tabelle I zeigt.

TABELLE I

Umsetzungen von R ¹ R ² P(O)X mit starken Basen und Carbonylverbindungen als Abfangreagenzien							
R ¹	R ²	R ¹ R ² P(O)X	X	Base	Carbonylverbindung	Produkt	Ausbeute (%)
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	C ₆ H ₅ CHO	Stilben	20
Ph	Bz		F	Kalium-2,6-di- <i>t</i> -butylphenolat	C ₆ H ₅ CHO	Stilben	11
Ph	Bz		F	Kalium- <i>t</i> -butanolat	C ₅ H ₅ CHO	Stilben	28
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Triphenylethylen	20
Ph	Bz		Cl	Kalium- <i>t</i> -butanolat	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO	<i>p</i> -Methoxystilben	24
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ CHO	<i>p</i> -Phenylstilben	16 in DMe
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi	C ₆ H ₅ CHO	Stilben	22
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi	C ₆ H ₅ CHO	Stilben	24 in Toluol
Ph	(Ph) ₂ CH		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	<i>p</i> -C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ CHO	1,1-Diphenyl-2-biphenylethylen	60
Ph	(Ph) ₂ CH		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	9-Formylphenanthren	1,1-Diphenyl-2-(9-phenanthrenyl)ethylen	32
Ph	Bz		OEt	<i>n</i> -BuLi/HMDS	C ₆ H ₅ CHO	Stilben*	47
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/TMEDA	C ₆ H ₅ CHO	Stilben	23
Ph	(Ph) ₂ CH		F	Kalium- <i>t</i> -butanolat	(C ₆ H ₅) ₂ CO	Tetraphenylethylen	44
Ph	(Ph) ₂ CH		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	1-C ₁₀ H ₇ CHO	1,1-Diphenyl-2-(1-naphthyl)ethylen	56
Ph	Bz		NC ₅ H ₁₀	<i>n</i> -BuLi/HMDS	C ₆ H ₅ CHO	Stilben	16
OEt Ph	PhCHCH ₃ (Ph) ₂ CH		OEt	<i>n</i> -BuLi/HMDS	C ₆ H ₅ CHO	1,2-Diphenylpropen-1*	21
			F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	Fluoren	9-Diphenylmethylenfluoren	19
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/HMDS	Fluoren	9-Benzylidenfluoren	25
Ph	(Ph) ₂ CH		Cl	<i>n</i> -BuLi/HMDS	Stilben	Diphenylmethyl-phenylphosphinsäure	45
Ph	Bz		F	Kalium- <i>t</i> -butanolat	Cyclopentadien	Stilben	95
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/Diisopropylamin	—	PhBzP(O)OH	56
Ph	Bz		F	<i>n</i> -BuLi/Diisopropylamin	—	PhBzP(O)OH	48

Ph: C₆H₅—, Bz: C₆H₅CH₂—, HMDS: Hexamethyldisilazan, TMEDA: Tetramethylethylendiamin, DME: Dimethoxyethan. * das Olefin könnte auch durch P—O-aktivierte Olefinierung entstanden sein.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Benzylphenylphosphinsäureethylester,⁵ Benzhydrylphenylphosphinsäureethylester,⁶ Benzylphenylphosphinsäurepiperid⁷ sind literaturbekannt. Die allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Phosphinderivate C mit starken Basen in Gegenwart von Carbonylverbindungen haben wir im allgemeinen Teil niedergelegt.

Analysen der in der Tabelle aufgeführten Olefine

p-Methoxystilben: Fp. 132–133°C (Lit. Fp. 136.8–137.5°C)⁸

C ₁₅ H ₁₄ O	Ber.	85.68% C	6.71% H
(210.28)	Gef.	85.94% C	7.46% H

1-Biphenylyl-2,2-diphenylethylen: Fp. 113–114°C (Lit. Fp. 118–119°C)⁹

C ₂₆ H ₂₀	Ber.	93.94% C	6.06% H
(332.45)	Gef.	94.23% C	5.77% H

1-(9-Phenanthryl)-2,2-diphenylethylen: Fp. 140–142°C¹⁰

C ₂₈ H ₂₀	Ber.	94.34% C	5.66% H
(356.47)	Gef.	94.43% C	5.13% H

1-(1-Naphthyl)-2,2-diphenylethylen: Fp. 60–62°C (Lit. Fp. 79–81°C)¹¹

C ₂₄ H ₁₈	Ber.	94.08% C	5.92% H
(306.41)	Gef.	93.49% C	5.94% H

9-Diphenylmethylenefluoren: Fp. 229°C (Lit.-Fp. 229°C)¹²

C ₂₆ H ₁₈	Ber.	94.51% C	5.49% H
(330.43)	Gef.	94.92% C	5.20% H

9-Phenylmethylenefluoren: Fp. 75°C (Lit. Fp. 74.5–76°C)¹³

C ₂₀ H ₁₄	Ber.	94.45% C	5.55% H
(254.33)	Gef.	94.14% C	5.63% H

4-Phenylstilben: Fp. 216–217°C (Lit. Fp. 220.0–220.5°C)¹⁴

1,2-Diphenylpropen-(1): 87–88°C (Lit. Fp. 88.5–89°C)¹⁵

LITERATUR

1. 119. Mitteilung, P. J. Weidert, E. Geyer und L. Horner, *Phosphorus a. Sulfur*, im Druck.
2. Auszug aus der Dissertation P. J. Weidert, Universität Mainz, 1988.
3. Vergleiche z.B. R. Appel, V. Barth, W. Paulsen und F. Knoch, *Phosphorus a. Sulfur* **26**, 1 (1986). A. H. Cowley, *Phosphorus a. Sulfur*, **26**, 31 (1986).
4. M. Regitz und M. Weber in Houben-Weyl; Methoden der Org. Chemie, Organophosphorverbindungen El, Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
5. L. Horner und L. Toscano, *Chem. Ber.* **95**, 599 (1962).
6. H. G. Henning, *J. Pr. Chem.* **29**, 90 (1965).
7. Analogvorschrift zu R. Ramage, B. Atrash, D. Hopton und M. J. Parrott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1985**, 1217–1226.
8. a) K. H. Friedrich und H. G. Henning, *Chem. Ber.* **92**, 2944 (1959). b) G. A. R. Kon und R. G. W. Spickett, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2724. c) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **33**, 379 (1915). d) R. Stoermer und L. Frigge, *Liebigs Ann. Chem.* **409**, 33 (1915).
9. A. I. Kobenin und A. A. Spryskov, *Trudy Ivanovsk Khim. Technol. Inst.* 1958, Nr. **8**, 14–17, in *Chem. Abstr.* **55**, 4423f (1961).
10. T. J. Kratz und T. M. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 737 (1985).
11. a) A. M. Khaletskii und A. Ya. Kaplan, *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 762 (1956). b) L. Ivanoff, *Doklady Bolgady Bolgarsk Akad.* **7**, Nr. 1, 33 (1954). c) Y. L. Hu, M. K. Zhu und Z. F. Gu, *Yao Hsueh Hsueh Pao*, **14**, 715 (1979).

12. a) L. S. Boulos und M. M. Sidky, *Egypt. J. Chem.* **26**, 547–549 (1983). b) B. Glaser und H. Nöth, *Angew. Chem.* **97**, 424 (1985). c) M. Rabinowitz, I. Agranat und E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1281.
13. A. W. Johnson, *J. Org. Chem.* **24**, 282 (1959).
14. J. G. Burr, L. S. Ciereszko, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5428 (1952).
15. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5535 (1968).